



Title	Group 3 Metal Complexes Catalyzed Direct C–H Functionalization of N-Heteroaromatics and Propargylic Compounds
Author(s)	Kundu, Abhinanda
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69634
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Abhinanda Kundu)	
Title	Group 3 Metal Complexes Catalyzed Direct C-H Functionalization of <i>N</i> -Heteroaromatics and Propargylic Compounds 3族金属錯体を触媒とした含窒素芳香族化合物およびプロパルギル化合物の炭素－水素結合の直接官能基化反応
<p>Transition metal catalyzed direct C—H bond activation followed by functionalization with unsaturated substrates is regarded as one of the most attractive and straightforward synthetic protocols that can convert simple organic molecules to a wide range of valuable organic compounds. Particularly, direct C—H bond functionalization with non-polar unsaturated coupling partners such as alkene and alkyne has been extensively studied compared to the coupling with polar unsaturated substrates containing C=N and C=O bonds. Late-transition metal complexes of Ni, Pd, Co, Rh, Ir, and Ru have been applied as catalysts for the C—H bond functionalization reactions, however, early transition metal complexes has rarely been used due to the low functional group tolerance. In this PhD thesis, the author focuses on the unique reactivity of early transition metal alkyl and amido complexes towards the functionalization of pyridine C(sp²)—H bond and propargylic C(sp³)—H bond with polar unsaturated substrates containing C=N moiety.</p> <p>In chapter 1, the author overviews the background of C—H bond activation followed by functionalization using early transition metal complexes, by taking into account the α- and β-agostic interaction for alkylmetal complexes prior to assist intramolecular and intermolecular C—H bond activation <i>via</i> σ-bond metathesis process. Stoichiometric and catalytic C—H bond functionalization by early transition metals are reviewed by categorizing the types of the C—H bonds, C(sp³)—H and C(sp²)—H.</p> <p>In chapter 2, the author demonstrated a yttrium alkyl complex bearing an <i>N,N'</i>-diarylethylenediamido ligand served as an efficient catalyst for <i>ortho</i>-pyridyl C—H addition into non-activated imines in the presence of catalytic amount of HNBn₂ as an additive. C—H activation step was found to be the rate-determining step based on deuterium labeling experiments. Based on the kinetic study and isolation of an imine inserted intermediate containing a five-membered diazametallacycle, the author proposed a reaction mechanism. The initial step is the C—H activation of 2-substituted pyridines by the yttrium alkyl complex to produce <i>ortho</i>-C—H bond activated η^2-pyridyl species, whose Y—C(sp²) bond reacts with imines to generate five-membered metallcycle complex. Aminoalkylated products are eliminated by protonating the yttrium-nitrogen bond of 7 with HNBn₂ to generate the catalytically active amidoyttrium complex. In addition to the development of the mixed-ligated amidoyttrium complexes, chiral aminoalkylated products were synthesized in moderate yield and ee by employing an enantiomerically pure <i>N,N'</i>-diaryl-1,2-diphenylethylenediamido ligand in combination with a lutetium trialkyl complex.</p> <p>In chapter 3, the author reported the synthesis and characterization of η^3-propargyl/allenyl yttrium complexes prepared by the reaction of propargylic C—H activation of 1-substituted-1-propyne such as 1-trimethylsilyl-1-propyne, 2-hexyne, and 1-phenyl-1-propyne with a yttrium alkyl complex bearing dianionic ene-diamido ligand. Insertion reaction of <i>N,N'</i>-dicyclohexylcarbodiimide into the η^3-propargyl/allenyl yttrium moiety lead to the selective formation of either η^1-propargyl or η^1-allenyl-inserted products, depending on the substituents.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Abhinanda Kundu)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	真島 和志
	副査 教授	直田 健
	副査 教授	新谷 亮
	副査 准教授	剣 隼人

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、希土類金属錯体を触媒とした炭素ー水素結合活性化を経る含窒素複素間化合物の直接的なアミノアルキル化反応、ならびに、プロパルギル化合物に対するカルボジイミドの位置選択性的挿入反応に関する研究成果をまとめたものである。炭素ー水素結合は有機化合物中に普遍的に含まれており、直接的な変換反応による官能基の導入は廃棄物が生じない環境調和型反応として近年活発に研究が行われている。その鍵過程である炭素ー水素結合活性化は、様々な遷移金属錯体において進行することが知られており、特に貴金属などの後周期遷移金属錯体を触媒として多様な有機化合物の合成が達成されてきた。希土類金属を含む前周期遷移金属錯体においても、炭素ー水素結合切断に対して高い活性を示す一方、その触媒的な応用は非常に限定的であり、後周期遷移金属錯体における反応生成物とは異なる選択性を示す触媒の開発は、未だ限定的なものであった。本学位論文申請者は、希土類金属の一つであるイットリウムを中心金属とするアルキル錯体、ならびにアミド錯体が様々な有機化合物の炭素ー水素結合切断に対して高い活性を示す点に着目し、官能基化反応や触媒的な応用について詳細な研究を進めてきた。

このような背景のもと、本学位申請者は含窒素二座配位子を有するアミドイットリウム錯体が、ピリジンなどの含窒素複素環化合物のオルト位炭素ー水素結合切断に対して活性を示し、ピリジルイットリウム錯体を与えることを見出した。さらに、基質としてイミン類を加えたところ、ピリジルイットリウムに対して挿入反応が進行するとともに、触媒的なアミノアルキル化反応が進行することを明らかとした。類似の反応は後周期遷移金属触媒においても報告されているが、その位置選択性はイットリウム触媒の場合とは異なっており、前周期遷移金属触媒に特有の反応を見出した点は高く評価できる。また、反応機構を理解するために触媒反応における速度論的解析を実施し、基質、ならびに触媒に対する反応次数を明らかにするとともに、反応機構を理解するうえで重要な反応中間体として、ピリジルイットリウム錯体に対してイミンが挿入した5員環中間体を単離するなど、有機合成化学、ならびに錯体化学的視点に基づいた触媒反応の研究が十分に行われている内容となっている。

また、基質としてプロパルギル化合物を用いた場合には、 sp^3 炭素ー水素結合の切断が進行し、 η^3 ープロパルギル／アレニルイットリウム錯体が生じることを明らかとした。また、この錯体においてはプロパルギルイットリウム、ならびに、アレニルイットリウムの両者の寄与があり、その反応性はプロパルギル化合物の置換基に応じて異なることを見出した。 η^3 ープロパルギル／アレニル錯体はこれまでにも報告例がある一方、その反応性に対する置換基効果などを系統的に研究した例はなく、本研究成果により、選択性的プロパルギルイットリウム、ならびに、アレニルイットリウム種の反応性の発現にプロパルギル化合物の置換基の種類が大きく影響を与える、という新たな知見を示している点は、学術的にも高い評価を与えられる。

本博士論文の研究背景である前周期遷移金属錯体を用いた炭素ー水素結合活性化に関して総括的に第1章によくまとめられており、また、ピリジン誘導体のアミノアルキル化に展開した第2章、プロパルギル化合物の合成と反応性制御に関する研究成果をまとめた第3章の内容は新規性が非常に高く、博士（理学）の学位論文として非常に価値が高いと判断した。