OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Nickel-Catalyzed C-O Bond Activation with the Assistance of Directing Group
Author(s)	井寄, 泰彰
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82204
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　井寄　泰彰　）	
論文題名	Studies on Nickel-Catalyzed C-O Bond Activation with the Assistance of Directing Group (ニッケル触媒による配向基を利用した炭素－酸素結合切断反応に関する研究)

論文内容の要旨

炭素－酸素結合切断反応は、天然に豊富に存在し安価であるフェノール誘導体やエステルを変換するための手法としてさかんに研究されている。炭素－酸素結合は強固であるため、その切断には電子供与能の高い配位子が配位した低原子価の遷移金属錯体が用いられてきた。その一方で、近年、配位性の置換基を基質に導入して配向基として利用した反応も報告されている。ニッケル触媒は炭素－酸素結合切断反応で多く用いられているにも関わらず、配向基を利用した炭素－酸素結合切断反応に用いられた例はほとんどなかった。そこで、ニッケル触媒と配向基の組み合わせにより独特な反応性が生じるのではないかと考え、本論文ではニッケル触媒による配向基を利用した炭素－酸素結合切断反応の開発を行った。

第１章では、外部還元剤を用いないエステル基の還元的除去反応を見出した。これまでに報告されているエステル基の還元的切断反応では、還元剤の添加が必要であった。本研究では、基質に*O*-アルキルエステルを用いることで外部還元剤を用いない反応が進行すると考え、検討した。その結果、これまでに報告されているエステルの反応では多くの例で反応性の高い*O*-フェニルエステルが用いられているにも関わらず、本研究では配向基を利用することで切断が困難である*O*-アルキルエステルの炭素－酸素結合切断が起こり、目的の反応が進行した。不活性結合切断反応で配向基として多く用いられる複素環、エステル基、アミド基は本反応でも有効であり、それらに加えて単純な芳香環も配向基として利用することができた。エステル基のアルコキシ基上の水素原子が生成物の水素源であることを重水素標識実験により確認した。

第２章では、炭素－酸素結合切断を経る芳香族アミドとアルキンの環化付加反応を見出した。この反応は従来の炭素－酸素結合切断反応と異なり、配位子の添加や高い反応温度を必要としない穏和な条件で進行した。そのため、メトキシ基、シアノ基、ホルミル基、フルオロ基といったさまざまな官能基が反応許容性を示した。本反応の鍵はアミドと塩基から生じたアミドアニオンがニッケルと反応し、アミドアニオンがニッケルに配位した化学種が生成する点である。本手法は他の不活性結合切断反応にも適用可能であり、芳香族エーテルの炭素－酸素結合切断反応に加えてカルバメートの炭素－酸素結合切断反応、チオエーテルの炭素－硫黄結合切断反応やニトリルの炭素－シアノ結合切断反応も達成できた。

第３章では、第２章で得られた結果をもとに反応を設計し、サリチル酸エステルのアシル炭素－酸素結合切断を経るアルキンとの環化付加反応を見出した。本研究では、サリチル酸エステルのヒドロキシ基が配向基として働き、アシル炭素－酸素結合切断を経て、反応が進行した。

以上、本研究では、配向基を利用することにより、第１章では強固な*O*-アルキルエステルの炭素－酸素結合を切断することができ、第２章および第３章では、結合切断後にアルキンが挿入することにより配向基を含む環状化合物を合成できた。これらの反応では配向基が必須であり、本研究で得られた知見は今後の不活性結合切断反応の研究に活かされることが期待できる。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　井寄　泰彰　）	
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	茶谷　直人
	副 査　教授	三浦　雅博
	副 査　教授	木田　敏之
	副 査　教授	松﨑　典弥
	副 査　教授	安田　誠
	副 査　教授	正岡　重行
	副 査　教授	生越　専介
	副 査　教授	鳶巣　守
	副 査　教授	菊地　和也
	副 査　教授	伊東　忍
	副 査　教授	藤塚　守
	副 査　教授	家　裕隆
	副 査　教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

本論文では、ニッケル触媒による配向基を利用した炭素－酸素結合切断反応の開発を行った結果が述べられている。

第1章では、*O*-アルキルエステルを基質に用いることで外部還元剤を用いないエステル基の還元的除去反応が進行することが述べられている。これまでに報告されているエステルの反応では、多くの例で*O*-フェニルエステルの炭素－酸素結合切断が行われているのに対し、この反応では配向基を利用することで切断が困難である*O*-アルキルエステルの炭素－酸素結合切断を達成している。不活性結合切断で配向基に多く用いられる複素環やエステル基やアミド基は本反応で有効であり、それらに加えて単純な芳香環も配向基として利用可能であることが述べられている。エステル基のアルコキシ基上の水素原子が生成物の水素源であることを重水素標識実験により明らかにしている。

第2章では、炭素－酸素結合切断を経る芳香族アミドとアルキンの環化付加反応について述べられている。多くの炭素－酸素結合切断反応と異なりこの反応では配位子の添加が必要なく、さまざまな官能基が反応許容性を示すことを明らかにしている。アミドと塩基から生じたアミドアニオンがニッケルと反応し、アミドアニオンがニッケルに配位した化学種が炭素－酸素結合に対して高い活性を示すことが述べられている。本手法は芳香族エーテルの他にカルバメートの炭素－酸素結合切断反応、チオエーテルの炭素－硫黄結合切断反応やニトリルの炭素－シアノ結合切断反応といった他の不活性結合切断反応にも適用できることが示されている。

第3章では、第2章で得られた結果をもとに反応を設計し、サリチル酸エステルのアシル炭素－酸素結合切断を経るアルキンとの環化付加反応が進行することについて述べられている。

以上のように、本論文は配向基を利用することにより、第1章では強固な*O*-アルキルエステルの炭素－酸素結合切断が進行し、第2章および第3章では、結合切断後にアルキンが挿入することにより配向基を含む環状化合物を合成が可能であることを明らかにしている。これらの反応では配向基が必須であり、これらの成果は今後の不活性結合切断反応の更なる発展に貢献するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。