



Title	Studies on Nickel-Mediated and -Catalyzed Hydrocarboxylation of Ynamides with Carbon Dioxide [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Abdullah, Iman
Citation	北海道大学. 博士(生命科学) 甲第12887号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/67412
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Iman_Abdullah_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（生命科学） 氏名 Iman Abdullah

主査 教授 佐藤 美洋
審査担当者 副査 教授 松永 茂樹
副査 准教授 大西 英博
副査 教授 齋藤 望（明治薬科大学）

学位論文題名

Studies on Nickel-Mediated and -Catalyzed Hydrocarboxylation of Ynamides with Carbon Dioxide
(ニッケル錯体を用いた量論的および触媒的なイナミドのヒドロカルボキシル化反応に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

二酸化炭素（CO₂）は地球上に豊富に存在し、毒性も低いことから、安価で取り扱いの容易な「炭素資源」として現代の有機合成化学においては大変魅力的なリソースである。しかし、化学的には安定で反応性が乏しいため、その利用においては CO₂ が潜在的に有する反応性を如何に引き出すかが鍵となる。学位申請者の Iman Abdullah 氏は、ニッケル（Ni）触媒存在下、窒素原子がアルキン上に直結した構造を有するイナミドと CO₂ が反応し生成する「ニッケララクトン中間体」を経由したアミノ酸誘導体の合成法に関する研究を行った。以下、論文の流れに沿って研究内容を記載する。

Abdullah 氏の在籍している研究室では、以前の研究で Ni 触媒存在下、イナミドと CO₂ から立体選択的にニッケララクトン中間体が生成し、この中間体を酸加水分解することにより β-アミノアクリル酸誘導体が生成することを見出している。また、この β-アミノアクリル酸誘導体は、Rh 触媒を用いた不斉水素化反応によって光学活性 β-アミノ酸誘導体へと変換できることも見出していた。しかし、前者の Ni 触媒を用いたカルボキシル化反応では化学量論量以上の Ni 触媒を必要とし、また後者の Rh 触媒を用いた不斉水素化反応では生成物である光学活性 β-アミノ酸誘導体の絶対配置が未解明である、などの問題点があった。

Abdullah 氏は、まず本反応の再現性と適用範囲の拡大に関する研究を行うとともに、Rh 触媒を用いた不斉水素化反応での生成物である β -アミノ酸誘導体の絶対配置を改良 Mosher 法により決定した。次に、Ni 触媒を用いたカルボキシル化反応の「触媒反応化」を検討すべく、種々の還元剤を加え反応条件の検討を行った。その結果、臭化マグネシウム、亜鉛、及び水の存在下で反応を行うと、本反応が触媒量の Ni 錯体で進行することを見出した。しかし、本条件下では、化学量論量以上の Ni 触媒を用いた反応とは異なり α -アミノアクリル酸誘導体が優先して生成することが明らかとなった。Abdullah 氏は反応機構の詳細な解析によって、本触媒反応条件下では上述のニッケララクトン中間体を經由せずに、ヒドロメタル化反応が起こったのちに CO_2 と反応するという新たな反応機構によって進行することを明らかにした。また、本条件下で配位子を添加しない場合は、触媒的に β -アミノアクリル酸誘導体が生成するということも見出した。

以上述べてきたように、Iman Abdullah 氏は Ni 触媒を用いたカルボキシル化反応を広範に検討し、新規 CO_2 固定化反応の開発に成功した。これらの反応で得られる化合物は α -及び β -アミノ酸合成に応用可能であり、これらの成果は高いレベルの学術論文誌にも発表されている。よって審査委員一同は、著者が北海道大学博士（生命科学）の学位を授与される資格あるものと認める。