



Title	Functionalization of Carbon-Carbon Multiple Bonds by High Oxidation State Chemical Species [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	MEJRI, EMNA
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第15637号
Issue Date	2023-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/90809
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
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	MEJRI_EMNA_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（理学） 氏名 Emna Mejri

審査担当者	主査	教授	永木 愛一郎
	副査	教授	澤村 正也
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	准教授	清水 洋平

学 位 論 文 題 名

Functionalization of Carbon-Carbon Multiple Bonds by High Oxidation State Chemical Species
(高酸化度化学種を利用した炭素-炭素不飽和結合の修飾)

石油原料や天然資源から得られる有機化合物の多くに C-C 多重結合が含まれており、これを足掛かりとして官能基を導入することで付加価値の高い分子にアップグレードすることが出来る。C-C 多重結合は、求電子性の高い分子と反応しやすい性質を持っており、その修飾反応を開発する際の重要な指針である。求電子性の高い活性種を生成するための一つの方策として筆者は、酸化度の高い化学種の利用に着目した。酸化度の高い化学種は、電子不足な状態であり高い求電子性を示しやすいためである。

第1章では、「高酸化状態の遷移金属触媒を用いた C-C 多重結合の官能基化」と「高酸化状態の非金属化学種を用いた C-C 多重結合の官能基化」の2つに分類し、代表的な反応例を取り上げ、概説している。

第2章では、N-(8-キノリニル)ベンズアミド誘導体およびキラル N-(2-(オキサゾリン-2-イル)フェニル)ベンズアミド誘導体を配位子とする新規中性 C,N,N 金 (III) 錯体の合成とそれを用いた触媒反応について述べている。簡便に合成できるアミド配位子と塩化金 (III) を溶媒中で加熱することで C-H 金化が進行し、金 (III) 錯体が容易に得られるため、金 (III) 錯体の立体的および電子的性質の両方を様々に変化させた錯体群が得られた。錯体構造は、X 線結晶構造解析によって決定された。合成された金 (III) 錯体は、アルデヒド、アミン、アルキンの触媒的三成分カップリングと C-C 多重結合の官能基化の一つである Conia-ene 反応を触媒し、その活性は配位子構造によって大きく左右されることが確認された。

第3章では、N-クロロ (フルオレノンイミン) をアミノ化剤および塩素化剤として用いた、アルケンのアミノクロロ化反応の開発について述べている。N-Cl 結合の可視光誘起均等開裂により、イミニルラジカルと酸化度の高い塩素ラジカルが同時に生成し、その後、電子豊富なアルケンと求電子性塩素ラジカルとの反応により、炭素ラジカル中間体が生成する。そして、イミニルラジカルと炭素ラジカルのラジカル-ラジカルカップリングによって生成物が得られる。この反応は触媒を必要とせず、反応に必要なのは可視光照射のみである。N-クロロケチミンのフルオレン炭素骨格は反応を促進するために決定的に重要であることが示された。位置選択的に内部に導入されたイミニル基は、温和な酸性条件下で加水分解され、対応する無保護一級アミンを生じる。得られた生成物は、アミノ基の官能基化と塩化アルキル部分の変換が可能であり、その合成的な有用性も示された。

上述の通り、著者は有機合成における C-C 多重結合変換の重要性を認識し、金属、非金属を問わず、高酸化度活性種の利用という明確な反応開発指針を示した。これに加えて簡便な金 (III) 錯体合成や可視光誘起 N-Cl 結合均等開裂という錯体化学や光化学の面でも興味深い成果をあげ、幅広い分野に対し貢献したものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。