



Title	Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation of Heterocyclic Compounds through sp^3 -C-H Bond Activation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	張, 徳良
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14460号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81506
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Zhang_Deliang_review.pdf, 審査の要旨



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 Zhang Deliang

審査担当者	主査	教授	谷野 圭持
	副査	教授	澤村 正也
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	准教授	南 篤志

学 位 論 文 題 名

Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation of Heterocyclic Compounds through $\text{sp}^3\text{-C-H}$ Bond Activation
(触媒的 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 結合活性化によるヘテロ芳香族化合物の水素化と脱水素化反応)

複素環式化合物の $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 結合の官能基化による高付加価値の化学構造の構築は、近年多くの化学者の注目を集める課題である。この分野に多くの努力が注がれているにもかかわらず、 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 結合の活性化とそれに続く β 水素脱離によって生成する金属二水素化物中間体を經由する水素移動反応はこれまでほとんど報告されていない。

第1章では、1,4-ジオキサンを水素源とするイリジウム触媒によるアルケンの水素移動型還元反応の開発について述べている。具体的には、大きな立体効果と高い電子供与能を持つ 1,2-ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）エタン (DCyPE) を配位子として用いることで高い触媒活性を実現している。またポリスチレン架橋ビスホスフィンである PS-DPPBz が再利用可能な不均一系触媒を生成することも明らかにしている。このようにして開発した均一系および不均一系の触媒を用いる水素移動型還元反応は様々な極性官能基の存在下でもアルケンを化学選択的に還元することができる。そのような極性官能基として例えば、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、イミノ基などが挙げられる。

第2章では、ポリスチレン架橋ビスホスフィン PS-DPPBz を配位子とするイリジウム触媒による含窒素複素環化合物の可逆的脱水素／水素化反応の開発について述べている。脱水素化反応は水素受容体を用いることなく水素ガスの発生を伴って進行する。N-置換インドリンの脱水素化に有効であることは本反応系の顕著な特徴であり、N-置換基として、様々な電子効果、立体効果を持つものが適用可能である。また、脱水素化と水素化が同一の触媒によって進行することも本系の興味深い特徴である。

これを要するに、著者は有機合成における触媒反応設計の新しい指針を示すとともに新たな概念を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

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。