

論文審査の結果の要旨

氏名 松尾 敬子

本論文は、4章から構成されており、有機鉄触媒を用いた新規炭素-炭素結合生成反応の開発研究について述べられている。第1章では、有機鉄触媒を用いた炭素-炭素結合生成反応の背景、ならびにその重要性について述べられている。本研究では、多様な酸化状態を有し反応性に富んでいる有機鉄を適切に反応制御することで、現行の触媒反応を凌ぐ、精密有機合成反応を指向した触媒反応の開発を目的としている。

第2章では、ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応について述べられている。ハロゲン化アルキルを求電子剤とするクロスカップリング反応は、酸化的付加の進行が困難であることや β -水素脱離などの副反応が容易に進行するため、困難な課題である。本研究では、種々添加剤の検討により2座のジアミン配位子であるテトラメチルエチレンジアミンを用いることで副反応を抑え、目的とするクロスカップリング反応が効率良く進行し、高収率でクロスカップリング体が得られることを明らかにしている。従来求電子剤として利用困難であった塩化物を含む、環状及び鎖状の第1級、第2級のハロゲン化アルキルも本反応に適用可能であることを見いだしている。これは、現行の遷移金属触媒では成しえなかった反応性が実現されている点で注目に値する。さらに本研究では、カルボニル基やシアノ基などの官能基が共存可能であり、多様な基質が本クロスカップリング反応に適用できることを明らかにしている。また反応機構に対する検討において、ラジカル種を經由して反応が進行していることを明らかにしており、分子内に適当な不飽和結合を有するハロゲン化アルキルを基質とした場合、ラジカル環化/カップリング反応が進行することを見いだしている。

さらに本研究では、大量合成への応用にも成功しており、廉価、低毒性かつ入手容易な鉄触媒を用いたクロスカップリング反応は、新たな工業プロセスへの展開を示唆するものである。

第3章では、オキサビシクロアルケン類に対する付加開環反応について述べられている。オキサビシクロアルケン類は、立体選択的な合成が容易に可能であり、その開環反応により、種々の天然物合成への利用が期待されるが、求電子剤として有機マグネシウム試薬を用いた場合、選択性が良くないといった問題点がある。本研究では、鉄触媒を用いることにより、有機マグネシウム試薬とオキサビシクロアルケン類の付加開環ならびに還元開環反応が、ジアミン配位子の存在下、立体選択的かつ位置選択的に進行することを明らかにしている。種々グリニャール試薬を用いて検討を行っており、立体障害を有するアリールやビニルグリニャール試薬との付加開環反応が進行することを見いだしている。また、アルキルグリニャール試薬を用いると、他の金属では生成しない、アルケニル基が付加した開環体が生成することを見いだしており、有機鉄触媒がこれまでに知られていない反応性を示したことは、興味深い。本研究では、橋頭位に置換基を有する [2,2,1] オキサビシクロアルケンや [3,2,2] オキサビシクロアルケンとの反応も位置選択的かつ立体選択的に進行し、付加開環化合物を良好な収率で与えることを明らかにしている。

最後の第4章では、鉄触媒を用いた新規炭素-炭素結合生成反応開発という観点から、ハロゲン化アルキルのクロスカップリング反応およびオキサビシクロアルケン類の付加開環反応についてのまとめと今後の展望について述べられている。

なお、本論文の第3章は、井上俊弘氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって検討を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

本研究は有機鉄触媒の反応性を制御することにより、新たな炭素-炭素結合生成反応の開発に成功したものであり、有機金属化学、有機合成化学の分野に多くの知見を与えた。したがって、本論文は博士（理学）を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。