

論文審査の結果の要旨

氏名 吉戒 直彦

本論文は8章から構成されており、複数の金属中心によって制御される有機合成反応の反応機構研究について述べられている。第1章では、複数金属の協働効果の基本的概念が述べられた後、金属の組み合わせごとに反応が分類され、各々の反応系で得られている重要な合成化学的成果及び反応機構的知見が概説されている。

第2章では、有機銅リチウムアート試薬によるハロアルケンの求核置換反応の機構について述べられている。本反応はニッケル・パラジウム触媒によるクロスカップリング反応の原型と言える反応だが、反応機構の詳細は不明であった。本研究では密度汎関数計算による検討を行い、炭素-臭素結合解裂の経路として、従来提唱されてきた3中心型に加え、脱離型の経路が存在することを見出している。さらに、速度論的同位体効果の実験値と計算値の比較を行い、本反応が脱離型経路を経て進行するものと結論している。

第3章では、0価ニッケル・パラジウム錯体への sp^2 炭素ハロゲン結合の酸化的付加の機構について述べられている。本反応は重要な有機金属素反応の1つであり、現在、3中心型の機構が広く受け入れられているが、触媒反応において共存する典型金属試薬が反応経路に及ぼす影響はあまり考慮されてこなかった。本研究では ML_2 型錯体(M: Ni, Pd, L: ホスフィン)へのハロゲン化ビニル・アリーの酸化的付加におけるマグネシウム塩の効果を密度汎関数計算により検討している。その結果、特にハロゲンがフッ素の場合、酸化的付加は3中心型ではなく遷移金属(Ni, Pd)とマグネシウムが協働的に関与する脱離型の機構で進行することが示唆された。

第4章では、第2、3章で述べられた遷移金属・典型金属による sp^2 炭素ハロゲン結合の同時活性化の概念に基づく反応の設計開発について述べられている。本研究では、リン原子近傍にヒドロキシ基を有する配位子を用いることにより、一般に困難なニッケル触媒によるフッ化アリーとグリニャール試薬のクロスカップリング反応を達成している。種々の配位子の検討の結果、炭素-フッ素結合切断の段階におけるニッケルとマグネシウムの協働作用が示唆されている。

第5章では、ロジウム複核錯体触媒によるジアゾ化合物とアルカンのC-H挿入反応の機構について述べられている。本反応は、不活性なC-H結合の直接的変換手法として注目されているが、反応機構ならびに複核構造の役割は不明であった。本研究では、密度汎関数計算による検討を行い反応経路の全容を明らかにするとともに、C-H挿入における複核金属の効果を検討している。C-H挿入はアルカンのC-H σ 結

合性軌道とカルベン炭素の空の p 軌道との 3 中心相互作用を主たる駆動力として進行するが、金属・カルベン σ 結合切断の容易さも重要な要素であり、カルベンが配位していないロジウムがもう片方のロジウムに対する強力な配位子として働くことによりロジウム・カルベン σ 結合の切断が促進されることが示唆された。

第 6 章では、第 5 章の研究の展開として行われた、ロジウムカルベン錯体の分子内 C-H 挿入を経る環化反応における立体選択性の発現要因の理論的解析について述べられている。

第 7 章では、ルテニウム二核錯体によるプロパルギルアルコールの触媒的求核置換反応の機構について述べられている。本反応は二核錯体のみの特異的であり、ルテニウム間の距離と触媒活性の相関関係は実験的に示唆されていたが、その本質は明らかではなかった。本研究では、密度汎関数計算による検討を行い、反応経路および複核錯体の協働作用を明らかにしている。本反応における重要な段階はルテニウム上における生成物と基質の交換であり、二核錯体では、この段階で生じる配位不飽和錯体が Ru-Ru 結合の再生によって安定化されるため配位子交換が円滑に進行することが示された。

第 8 章では、以上に述べられた多金属複合反応系に関する検討が総括されるとともに、今後の展望が述べられている。第 2-4 章では遷移金属・典型金属による協働的な sp^2 炭素ハロゲン結合活性化という新規概念が示され、第 5-7 章では金属・金属間、金属・有機基間の電荷移動が複核金属触媒の動作原理の 1 つであることが明らかとされた。

なお、本論文の第 5 章は山中正浩氏、第 7 章はSalai Cheettu Ammal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。

本研究はこれまで不明であった有機金属触媒反応における複数金属の協働効果の本質を明らかとし、かつ触媒反応の合理的設計への指針を提示したものであり、有機金属化学、有機反応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。