

論文審査の結果の要旨

氏名 伊藤 慎庫

本論文は五章から構成されており、普遍性の高い金属元素を活用する選択的炭素-炭素結合形成反応の開発について論じている。

第一章では、地殻中に大量に遍在する金属元素を活用する合成反応の開発の背景について述べ、その重要性を明らかにしている。さらに最も豊富に存在する遷移金属である鉄を触媒として用いる選択的炭素-炭素結合形成反応、特に有機典型金属反応剤存在下の反応例に関して、その開発の歴史的な経緯および合成化学的な特徴を概説している。

第二章では、鉄触媒によるスルホン酸アルキルと有機亜鉛反応剤のクロスカップリング反応について述べている。これまで鉄触媒によるアルキル求電子剤のクロスカップリング反応では、求電子剤としてハロゲン化アルキルが用いられるのみであり、その適用範囲の狭さがしばしば問題となっていた。本論文では、ヨウ化物イオンの求核置換反応により反応系中でヨウ化アルキルを生成する手法を用いることで、種々の第一級および第二級スルホン酸アルキルと有機亜鉛反応剤の鉄触媒クロスカップリング反応を実現した。スルホン酸アルキルは対応するアルコールから容易に調製可能であること、また本反応は有機亜鉛反応剤を用いているため高い官能基共存性を有するなどの特長を有しており、合成化学的な意義は大きい。

第三章では、鉄触媒によるオキサビシクロアルケンの不斉カルボメタル化反応について述べている。鉄触媒を用いた触媒的不斉炭素-炭素結合形成反応は Diels-Alder 反応や類縁付加環化反応などでは数多く知られている一方で、有機金属化合物を求核反応剤として用いる炭素-炭素結合形成反応の例は極めて限られていた。筆者は、有機亜鉛反応剤存在下で二座のホスフィン配位子を用いることにより、オキサビシクロアルケンの鉄触媒カルボメタル化反応が高いエナンチオ選択性で進行することを見出した。得られたカルボメタル

化生成物である有機亜鉛中間体は逐次的な炭素-ヘテロ元素結合形成に利用できることを求電子剤での補足実験によって示した。本反応は鉄触媒不斉反応の進展に対する足がかりであり、得られた知見はさらに汎用的な不斉合成反応開発への指針を与えるものである。

第四章では、不活性なハロゲン化アルキルを用いるケトンの α 位アルキル化反応について述べている。アルキル求電子剤上での求核置換反応を利用したケトンの α 位アルキル化反応には、これまで活性の高い求電子剤しか用いることができなかった。本研究では、高い求核性を有する新規マグネシウムエナミドを設計することで、塩化アルキルやフッ化アルキルなどの不活性ハロゲン化アルキルを用いた位置および立体選択的なケトンの α 位アルキル化に成功した。化学資源として豊富で安価な塩化アルキルを活用可能な本手法は合成的な有用性に優れるのみならず、フッ化アルキルの炭素-フッ素結合の選択的活性化を達成するなど、学術的にも意義深い研究成果である。

第五章は本研究の総括である。筆者は、普遍性の高い金属元素に着目した研究を行う中で、鉄を触媒に用いた高選択的な炭素-炭素結合形成反応を開発した。鉄触媒はその制御の難しさゆえに適用可能な反応の類型が限られていたが、本研究は有機金属反応剤存在下での鉄触媒の配位子による精密制御を可能にし、汎用的な新規合成手法を確立した画期的な成果である。また、豊富な典型金属であるマグネシウムの活用する新規高活性反応試剤を創製し、高選択的な炭素-炭素結合形成反応を達成した。反応試剤の精密設計により、不活性化学資源の効率的な活性化を可能にした成果であり、注目度は高い。

なお、本論文第二章、第三章は中村栄一博士および中村正治博士との共同研究であり、第四章は中村栄一博士、中村正治博士および畠山琢次博士との共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は、鉄やマグネシウムなど普遍性の高い金属元素を活用する選択的炭素-炭素結合形成反応を開発することにより、これらの金属元素の新たな反応性を開拓することに成功した。本研究成果は、今後さらに有用な高活性触媒および反応試剤の設計に適用可能な多くの知見を与えるものである。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。