

審査の結果の要旨

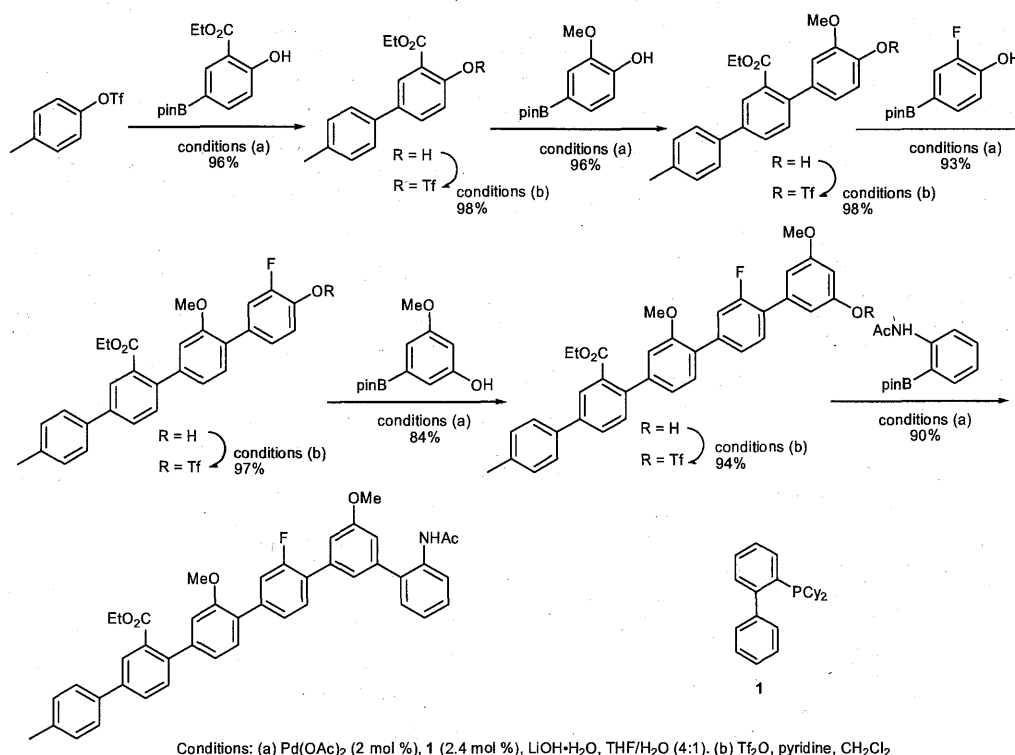
氏名 石川 俊平

石川は「オリゴアレーン型触媒の創製と位置選択的クロスカップリングの開発」と題し、主に以下の2点の成果を挙げた。

1. オリゴアレーン型分子の二段階繰り返し合成法の開発

オリゴアレーン構造を分子骨格とする触媒の開発研究を行うにあたり、まず、多官能基化されたオリゴアレーンの効率的合成法の確立を目指し、鈴木カップリング反応を鍵段階とする二段階繰り返し合成法を開発した。この手法は、ヒドロキシフェニルボロン酸類をモノマー単位とする鈴木カップリングと、水酸基のトリフラート化の二段階を繰り返す手法であり、様々な官能基を任意の位置に持つオリゴアレーン鎖を容易に合成できる。鈴木カップリングの段階の反応条件の検討を重点的に行った結果、反応を室温で迅速かつ定量的に進行させることに成功した。さらに、モノマー単位としてボロン酸のピナコールエステル体を用いる合成法も検討した結果、塩基としてLiOH、パラジウムに対する配位子として**1**を用いる反応条件を見出した。このカップリング反応を鍵段階とする二段階繰り返し法 (Scheme 1) により、種々の官能基を持つオリゴアレーン類の合成を実現した。

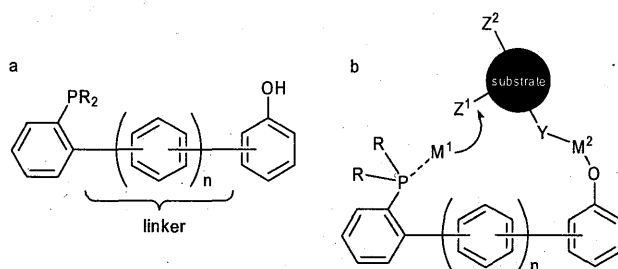
Scheme 1.



2. 位置特異的および位置選択的クロスカップリングの開発

石川が自ら開発した上記の二段階繰り返し合成法を活用し、種々の水酸基含有オリゴアレーン型ホスフィン (Scheme 2a) を合成した。この分子は、リン原子がパラジウム等の遷移金属に配位して触媒活性部位を構築し、さらに水酸基部分が別種の金属を介して基質分子を捕捉する基質結合部位として機能することを期待して設計されたものである (Scheme 2b)。

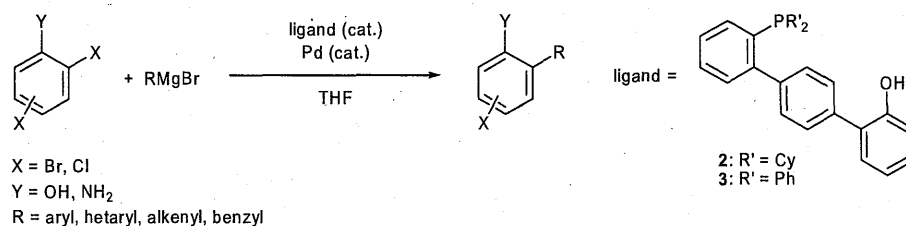
Scheme 2.



これらのオリゴアレーン型ホスフィンとパラジウムとを組み合わせた触媒を用い、Grignard 試薬を用いるクロスカップリング反応を検討した結果、あるホスフィン (2, 3) を用いたときに、オルトブロモフェノールあるいはオルトブロモアニリンが特異的に高い反応性を示すことを明らかにした。さらに本触媒を用い、位置選択的クロスカップリング反応を検討し、ジブロモフェノール類やジブロモアニリン類のクロスカップリング反応がオルト選択的に進行するという、異例な選択的反応を実現した (Scheme 3)。この選択性は、従来の配位子では実現不可能なものである。

さらに、反応点のブロモ基の代わりにクロロ基を有する基質でも、オルト位選択的クロスカップリング反応が進行することも明らかにした。

Scheme 3.



以上の業績は、オリゴアレーン骨格を持つ触媒が有機合成化学において有用な触媒群になりうる可能性を大いに示唆すると同時に、位置選択的クロスカップリングが多置換芳香族化合物の有用な合成手法となることから、医薬合成をはじめとする有用化合物合成の分野において顕著な貢献をするものと考えられ、博士 (薬学) の授与に値するものと結論した。