

論文審査の結果の要旨

氏名 中村 優希

本論文は四章から構成されており、第一遷移金属触媒によるクロスカップリング反応を用いた選択的官能基化反応の開発について論じている。

第一章では、研究背景として、クロスカップリング反応を新たに開発するにおいてパラジウムをはじめとする希少金属ではなく、豊富に存在する第一遷移金属を触媒として用いることの有用性について述べている。また、従来、触媒系の反応性を上げることが課題となってきたが、近年、高い反応性と高い選択性の両方を兼ね備えた反応の開発が新たな課題としてあがってきた。ここで著者は、触媒系の反応性を制御するにあたって中心金属を電子豊富にすることで高い反応性を与え、更に、立体障害の要素を利用することで目的物の選択性を上げることに着目し、二つの方法論について述べている。その方法論とは、(1) 新規な嵩高い三座配位子を用い、金属触媒と目的物の解離を促進することで選択性を向上させる手法、および(2) 酸化的な反応条件を適用し、特殊な酸化剤を用いることで、金属中心を立体的に制御し選択性を向上させる手法である。これらに基づき、以下の章に述べる新規反応系の確立を行った。

第二章では、ニッケル触媒を用いたポリフルオロアレーンと有機亜鉛試薬の炭素-フッ素結合の活性化を経るクロスカップリング反応の開発について述べている。新規な嵩高いヒドロキシジホスフィン三座配位子 (POP) を設計し適用することで、炭素-フッ素結合を協同的に活性化し、目的物である種々のポリフルオロアレーンのモノアリアル化体ならびにモノアルキル化体が良好な収率および選択性で得られることを見出した。この高い選択性は、ニッケル触媒と目的物であるポリフルオロアレーンのモノアリアル化体の解離を、解離後のニッケル触媒を POP の配位により安定化することで促進させることに成功したためだと理論計算の結果からも示唆される。本反応系は、広い適用範囲を示し、電子豊富なフルオロベンゼンや電子不足な 2-ピリジルフルオロベンゼンを用いた場合にも反応が良

好に進行し、また、反応剤としてアリール亜鉛試薬や第一級ならびに第二級アルキル亜鉛試薬を用いた場合においても種々のカップリング体を与えた。更に、本触媒系は、炭素—フッ素結合のみならず、塩素や臭素およびヨウ素を含む他の炭素—ハロゲン結合の活性化にも適用可能であることが明らかとなった。また、筆者は反応機構の考察についても言及している。

第三章では、鉄触媒を用いた炭素—窒素結合生成を経る亜鉛アミドと有機亜鉛試薬の酸化的クロスカップリング反応の開発について述べている。特殊な 1,2-ジクロロイソブタン (DCIB) を酸化剤として用いることで、二つの求電子剤のカップリング反応が安価で低毒性な鉄触媒存在下で進行し、第三級アミンの生成を抑制し望みの第二級アミンが選択的に生成されることを見出した。本反応の両論関係を検討した結果、炭素—窒素結合生成において酸化剤ならびに熱が必須であること、および、鉄に対して二等量ずつの亜鉛アミドと有機亜鉛試薬がそれぞれ必須であることが明らかとなった。本反応において得られる選択性の要因として、嵩高い DCIB による電子移動を経る酸化機構や系中に存在する目的物であるジアリールアミンが鉄に配位することにより、金属中心が立体的に制御されることが考えられる。本反応系は、電子豊富ならびに電子不足な第一級アリールアミンを用いた場合にも反応が良好に進行し、臭素や要素を含むハロゲンに対する許容性も示したことから、得られた誘導体の更なる官能基化も可能であることが明らかとなった。

第四章は本研究の総括である。配位子設計および酸化的反応条件をそれぞれ適用することで、ニッケル触媒を用いたポリフルオロアレーンと有機亜鉛試薬の炭素—フッ素結合の活性化を経るクロスカップリング反応の開発、ならびに鉄触媒を用いた炭素—窒素結合生成を経る亜鉛アミドと有機亜鉛試薬の酸化的クロスカップリング反応の開発についてまとめている。

なお、本論文第二、三章は中村栄一博士およびイリエシュラウレアン博士、また第三章は吉戒直彦博士および浅子壮美氏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。

本論文に述べられた成果は、二つの重要な反応系において配位子設計、および酸化的反応条件といった手法を新たに開発することで第一遷移金属触媒によるクロスカップリング反応を用いた選択的官能基化反応の開発に関わるものであり、合成化学の幅広い分野に大

きな影響を与えると期待される重要な貢献である。