

## 論文審査の結果の要旨

氏名 松本 有正

本論文は五章から構成されており、鉄触媒による炭素-水素結合活性化を用いた縮合多環芳香族化合物の合成反応について論じている。

第一章では、研究背景として、近年の金属資源の枯渇問題から希少金属に依らない有機合成反応の開発の重要性、特に、安価で無毒な鉄を利用した反応の有用性について述べている。ここで著者は、鉄触媒による炭素-水素結合活性化反応を利用した新規反応開発を目指し、炭素-水素結合活性化を用いたアルキンの環化反応による芳香族化合物の合成反応に着目した。縮合多環芳香族化合物は、その物性から有機機能材料への応用が期待されており、アルキンの環化反応はその効率的合成法の一つである。しかしながら、これまでこのような反応は希少な第二、第三遷移金属を触媒として必要としていた。著者はアルキンへのカルボメタル化反応によって鉄-炭素結合を炭素-水素結合近傍に導入することで炭素-水素結合活性化による環化が進行するという仮説に基づき研究を行い、以下の章に述べるように鉄触媒の新規反応性を見だし、鉄触媒による縮合多環芳香族化合物の合成を可能とした。

第二章では、鉄触媒を用いたアルキンとグリニャール試薬によるナフタレン骨格の構築法の開発について述べている。鉄触媒および酸化剤としてのジクロロアルカン存在下、内部アルキンにフェニルグリニャール試薬を作用させたところ、二分子のアルキンとフェニルグリニャール試薬の[2 + 2 + 2]環化付加によるナフタレン骨格の形成が進行することを見いだした。著者は本反応の条件検討において配位子および酸化剤の重要性について言及しており、ビピリジン型配位子およびかさ高いジクロロアルカンである1,2-ジクロロ-2-メチルプロパンを用いることが本反応の進行に重要であることを見いだした。

第三章では、鉄触媒を用いた[4 + 2]環化付加によるフェナントレン骨格の構築法について述べている。著者は、鉄触媒およびジハライド型酸化剤存在下、アルキンとオルトビ

アリアルグリニヤール試薬を反応させることでフェナントレン骨格の形成が定量的に進行することを見いだした。本反応は高い官能基許容性を示し、種々のフェナントレン類縁体が合成可能である。また著者は反応機構に関する考察も行っており、種々の実験結果から本反応が5員環フェラサイクル中間体の形成を経て進行していることが示唆された。この5員環フェラサイクルの形成は鉄触媒の新たな反応性であり、さらなる合成反応への応用が期待できる。

第四章では、アリアルハロゲン化物を用いた炭素 - 水素結合活性化について述べている。第三章で述べられた鉄触媒を用いたフェナントレン合成反応は、広い適用範囲を持ち、温和な条件で進行するが、不安定な有機金属試薬を用いる必要があり応用への制約があった。筆者は、鉄触媒によるアリアルハロゲン化物とアルキルハロゲン化物のクロスカップリング反応が金属マグネシウムによる反応系中でのグリニヤール試薬の生成を経て進行するという最近の報告例に着目し、鉄触媒による炭素-水素結合活性化をグリニヤール試薬の代わりにアリアルハロゲン化物と金属マグネシウムを用いて進行させるべく研究を行った。その結果、鉄触媒によるフェナントレン合成反応がビアリアル臭化物および金属マグネシウムを用いた場合にも進行することを見いだした。これは本触媒系の合成への応用を考える上で重要な結果である。

第五章は本研究の総括である。鉄触媒による炭素 - 水素結合活性化およびそれを用いたナフタレン、フェナントレン骨格合成法についてまとめている。

なお、本論文第二～四章は中村栄一博士およびイリエシュラウレアン博士、第二章は吉戒直彦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。

以上のように、本論文は鉄触媒の新規反応性を見だし有機金属化学上重要な知見を与えるとともに、安価な鉄触媒による縮合多環芳香族化合物の合成法の開発という応用上も重要な研究成果について述べたものである。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。