

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 葉 淑 涓

論 文 題 目 **Transition Metal-Catalyzed C–N Bond Formation via  
Addition Reaction of Aminyl Radical Intermediates**  
(アミニルラジカルを鍵中間体とする触媒的 C–N 結合  
形成反応の開発)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授	博士 (工学) 伊丹 健一郎
委員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授	博士 (工学) 山口 茂弘
委員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教授	博士 (工学) 斎藤 進
委員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授	博士 (理学) 木下 俊則
委員	関西学院大学	准教授	博士 (工学) 村上 慧

## 論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

アミノ基は自然界や生体内に普遍的に存在し、多くの医薬や有機エレクトロニクス材料に含まれる重要な官能基である。アミノ基が導入された芳香族分子は芳香族アミンとよばれ、アミノ基の違いによって大きく異なる性質を有する。芳香族にアミノ基を導入する方法はこれまで数多く報告されており、得られた生成物は医薬や材料化学など多分野で使われている。最近ではアミノ基をもつ蛍光分子が、ケミカルバイオロジーの分野でライブセルイメージング材料として使われ、様々な細胞の変換や動きのリアルタイム観察が可能になった。

一般的なアミノ基の導入方法として、事前にハロゲン化アリールなどを用いるクロスカップリングが一般的である。極めて有用な手法であるが、ハロゲン化アリールを事前調製する必要があり、多段階合成が必要となる。これらの問題を克服する手法として、直接的なアミノ基導入が研究されている。古くから研究がなされているが、これまで知られている条件では C-N 結合の形成に強酸や高温など過酷な条件が必要であった。最近、遷移金属触媒による C-H アミノ化反応に注目が集まっており、多くの変換が可能となった。しかし、この手法は反応性の高い芳香族化合物しか適用できないという制限がある。そのため近年、より一般性が高く、温和な直接合成手法の開発が求められてきた。これらを実現する手法として、窒素ラジカルを用いる芳香族アミノ化反応が汎用性の高い手法として期待されているが、その研究は十分になされていない。そこで申請者は窒素ラジカルを鍵活性種とする新たな芳香族 C-N 結合形成反応の開発に取り組んだ。本論文は三章構成である。

第一章では、金触媒を用いた多環芳香族炭化水素 (PAH) の C-H イミド化反応の開発について論じている。触媒量の塩化金 (I) と 2, 2'-ビキノリン配位子の存在下反応を行うことで、*N*-フルオロベンゼンスルホンイミド (NFSI) からイミジルラジカルを発生し、直接的に PAH の C-H イミド化反応が進行することを見出した。さらに、合成したイミド化 PAH を低原子価チタンを用いた段階的脱スルホン化反応に付すことで様々なアミノ化 PAH に還元することに成功した。

第二章では、銅触媒を用いたジアリールアセチレンと NFSI の反応による  $\alpha$ -フルオロイミンの合成について論じている。触媒量の臭化銅 (I) とバソクプロイン配位子の存在下、ジアリールアセチレンと NFSI を反応させることで  $\alpha$ -フルオロイミンの合成を達成し、 $\alpha$ -フルオロイミンのイミン部位が容易にアミドやケトンに誘導できることを示した。

第三章では、構造的に珍しいイミダゾロン骨格をもつ AYSJ929 という化合物の合成法を見出し、その化合物が植物の気孔を減らす新しい活性を有することを論じている。銅触媒存在下、ジアリールオキサゾールとクロラミン B の反応した結果、想定外のイミダゾロン化合物が得られることを明らかにした。得られた AYSJ929 を用いて、名古屋大学 ITbM とアメリカのテキサス大学に所属している鳥居教授のグループと共同研究を行い、植物の気孔の数を減らす生物活性を発見した。

以上、申請者は遷移金属を用いたアミノラジカル中間体による C-N 結合形成反応の開発に成功した。本研究は PAH やアルキンのイミド化反応の開発だけではなく、構造的に珍しいスルホンアミノ基をもつイミダゾロン化合物が植物に対する新たな生物活性を発見したことに大きく寄与するものである。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。