

別紙 1-1

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 秦 一博

論 文 題 目 Design of New Reactions and Ligands for Oxidative
Coupling

(酸化のカップリングのための新しい反応と配位子の設計)

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 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(工学) 斎藤 進

論文審査の結果の要旨

申請者は、酸化的カップリングのための新しい反応と配位子の設計に取り組んだ。遷移金属触媒を用いたカップリング反応は合成化学において最も重要な反応のひとつである。特に近年多くの研究者らが、有機合成化学・物質科学・天然物合成などの分野において有用なビアリール骨格を構築する芳香族化合物の連結反応を開発してきた。鈴木-宮浦クロスカップリングに代表される様に、一般に芳香環連結反応は遷移金属触媒存在下で求電子剤であるハロゲン化アリールと求核剤であるアリール金属反応剤との反応によって達成させる。これに対し近年注目を集めている酸化的カップリング反応では求核剤同士を反応に用いることができ、一般的なクロスカップリング反応では実現困難な基質の組み合わせでカップリングを行うことが可能である。しかし適用範囲の狭さや合成上の問題点も多いため未だ発展途上である。申請者は、酸化的カップリング反応における新しい反応の開発や効率的反応を実現しうる触媒や配位子の開発に取り組んだ。

第一章では、パラジウム触媒による酸化的三成分カップリング反応を用いた多置換ジヒドロベンゾフランの合成を行った。天然物に多く見られる多置換ジヒドロベンゾフラン骨格への迅速な変換法の開発は、医薬・農薬などへの応用が期待できるため重要である。申請者は、入手容易なベンゾフランに対し、フェニル基とアシロキシ基を一挙に導入して多置換ジヒドロベンゾフランを得る新たな酸化的カップリング反応の開発に成功した。本反応は様々なアリールボロン酸やカルボン酸が適応可能であり、種々の置換ベンゾフラン誘導体を高収率かつ高ジアステレオ選択的に合成できる。

第二章では、酸化的カップリング反応への適用を視野に入れた、新規カルベン配位子の開発について述べている。申請者は、電子供与能が従来の NHC 配位子よりも特段に高いと予測されているピリジリデン配位子の設計と合成を行った。ピリジンの 1 位にメシチル基、3,5 位にキシリル基を導入した 1,3,5-トリアリールピリジニウム塩をカルベン前駆体として調製し、強塩基による脱プロトン化によって 1,3,5-トリアリール-2-ピリジリデンの発生を試みた。その結果、ピリジリデンの捕捉に成功し、(ピリジリデン)塩化金錯体の単離にも成功した。さらにピリジリデン-金錯体の X 線結晶構造からピリジリデンが従来の NHC 配位子を凌ぐ高い電子供与性をもつことを明らかにした。

第三章では、第二章で開発したピリジリデン-金錯体を触媒として用いたヘテロ芳香環の酸化的 C-H アリール化反応への適用と配位子による反応効果について論じている。申請者は、開発した電子供与性ピリジリデン配位子が酸化的条件下においても解離することなく金に配位し、金触媒 C-H アリール化反応を効果的に促進することを突き止めた。さらに、化学量論的な酸化反応実験から、高い電子供与能を有するピリジリデンが金の一価から三価への酸化過程を促進し、生じた金(III)錯体を安定化することによって反応全体を加速していることを示唆する結果を得た。

以上、本申請者は、新規酸化的カップリング反応の開発と効率的酸化的カップリングのための新規配位子の開発に取り組んだ。その結果、パラジウム触媒によるベンゾフランの酸化的多成分カップリング反応による多置換ベンゾフラン類の効率的合成に成功した。また、強力な電子供与能をもつ新規ピリジリデン配位子の合成を行った。さらに調製したピリジリデン-金錯体がヘテロ芳香環の酸化的 C-H アリール化反応で高い反応加速効果を発現することを見いだした。本研究で開発した新反応や新配位子は既存の酸化的カップリング反応の適用範囲を広げ、複雑な骨格の迅速合成や反応の効率化に繋がることから有機合成化学を含む諸分野の発展に大きく貢献できると期待される。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。