

論文審査の結果の要旨

氏名 吉田 拓未

本論文は五章から構成されており、アルコキシドを用いた金属錯体の求核的活性化を経る有機合成反応開発について論じている。

第一章では、本論文の鍵である金属錯体の求核的活性化によって誘起される反応性や有機合成反応への応用例について説明している。そこから、求核剤としてアルコキシドを用いることの利点や現在の有機合成化学における重要な課題について概説し、本研究において達成すべき目的を明らかにしている。さらに、アルコキシドを用いた反応の課題や解決すべき点について説明している。

第二章では、鉄触媒を用いた塩化アリールのホウ素化反応について述べている。一般に遷移金属触媒を用いた塩化アリールのホウ素化反応は高価な遷移金属触媒や配位子を用いることで実現されているが、本反応はそのような触媒系を用いることなくホウ素化反応が実現出来ることを示している。本反応実現における鍵は塩基の選択であり、カリウム *tert*-ブトキシド及びリチウム *tert*-ブトキシドを用いることで良好な収率で反応が進行することを見出した。本反応は配位子を加える必要が無いなど、非常に単純な反応条件下反応が進行することが明らかとなり、有機合成化学の観点から興味深い結果である。鉄触媒の求核的活性化によって電子豊富な活性種が生成することが重要であると考えられ、金属錯体の求核的活性化の効果を示した結果である。

第三章では、鉄塩を用いたアルケン類のカルボアミノ化及びカルボアルコキシ化反応について述べられている。分子内カルボアミノ化反応及びカルボアルコキシ化反応の報告例は多く、様々な環状化合物が合成されている一方、分子間カルボアミノ化反応及びカルボアルコキシ化反応の報告例は少なく、配向基の導入や基質の過剰量の使用が必要となるといった制約が大きい。本反応では、塩基を適切に選択することで鉄塩を用いたアルケン類の分子間カルボアミノ化及

びカルボアルコキシ化反応を実現している。本反応においても系に配位子を加える必要がない等、単純な反応条件で効率よく反応が進行する点が興味深い。鉄塩の求核的活性化によって電子豊富な活性種がヨウ化パーフルオロアルキルを還元し、ラジカル中間体が発生することが本反応の実現に重要であると考えられ、金属錯体の求核的活性化の重要性を示した結果である。

第四章では、アリアルハライドのケイ素化反応について述べられている。2級シランは様々な有機シランの原料になることからいくつかの合成法が知られているものの、原料や生成物のシランの高い反応性が問題となり混合物を与えることが多く、基質に制限が大きいなどの問題がある。本反応においてはリチウムアルコキシド、アリアルハライド及び1級シランをテトラヒドロフラン中で反応させることで2級シランが簡便に合成できる。本反応の実現の鍵は溶媒と塩基の選択であり、適切な選択を行うことで本反応が実現出来ることが示されている。また、立体障害に強いことや温和な条件かつ短時間で反応が進行するなど特異的な実験結果が示されており、興味深い結果である。また、本検討では反応機構について実験及び理論計算を用いることで詳細に調査されており、1級シランのアルコキシドによる求核的活性化によって配位子のヒドリド性が高まり、アリアルハライドとの反応によりアリアルアニオンが生成することによって反応が進行しているという知見が得られている。

第五章では、本研究の総括と展望が述べられている。今日の有機合成化学における重要課題である未達の複数の有機合成反応を、アルコキシドを用いた金属錯体の求核的活性化によって誘起される反応性を活用することで実現したことがまとめられている。

なお、本論文における各章の研究は中村栄一博士及びイリエシュラウレアン博士との共同研究によるものであるが、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、本論文はアルコキシドを用いた求核的活性化を活用することによって単純な反応条件下で種々の有機合成反応が進行することを示した点で有機合成化学の観点から興味深いものである。またこれらの研究結果は有機合成において広く用いられているアルコキシドを用いた有機合成反応を開発する上で重要な指針を与えるものだと考えられる。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。