

論文審査の結果の要旨

氏名 道場 貴大

本論文は六章から構成されており，鉄触媒による C-H/C-H カップリング反応を用いて機能性低分子及び高分子の合成を行う手法の開発について論じている．

第一章では，まず，従来のパラジウムやロジウム触媒による C-H/C-H カップリング反応は遷移金属触媒の酸化還元電位が大きいために触媒の再酸化に強力な酸化剤を必要とし，レドックス活性な機能性分子の精密合成への適用が困難であるという問題点を明らかにしている．次に，所属研究室が 10 年来取り組んできた鉄触媒による C-H 活性化反応の背景を述べた上で，この問題点は鉄触媒の小さな酸化還元電位を利用することで解決可能であることが述べられている．

第二章では，鉄触媒による位置選択的チエニル C-H/C-H ホモカップリング反応の開発について述べられている．近年，有機材料分野で幅広い応用がある共役ビチオフェン化合物の合成法として遷移金属触媒による位置選択的チエニル C-H/C-H ホモカップリングが注目されているが，共役ビチオフェン化合物は酸化されやすいために，従来の強力な酸化剤を必要とする手法の適用が困難であるという問題点があった．論文提出者はこの問題を三座ホスフィン配位子，シュウ酸エステルを温和な酸化剤，トリメチルアルミニウムを塩基として用いることで解決した．本反応は高度に共役し，電子豊富で酸化されやすい正孔輸送材料の合成にも適用が可能である．本研究は C-H/C-H カップリング反応において酸化還元電位の小さな鉄触媒を用いる優位性を裏付ける結果である．

第三章では，三座ホスフィン配位子の合成法の開発について述べられている．従来の合成法では空気中で不安定で有毒な塩化リン試薬を用いる必要があり，種々の置換基を有する三座ホスフィン配位子の合成は困難であった．論文提出者は亜リン酸エステルに系中発生させた 2 種類の有機リチウム試薬を順番に反応させる合成ルートを採用することでこの

問題を解決した。本反応はグラムスケールで行うことができ、再結晶により精製が可能である。本研究は鉄触媒反応に限らず三座ホスフィン配位子を用いる遷移金属触媒反応の開発を加速する上で重要な成果である。

第四章では、鉄触媒による位置選択的チエニル C-H/C-H 縮合重合反応の開発について述べられている。近年、C-H/C-H 縮合重合反応が最も直接的な共役ポリマー合成法として注目されているが、非常に高効率なカップリング反応が要求されるために実現が難しく、従来法は適用範囲が限られるという問題点があった。論文提出者は第二章で述べたホモカップリング反応の触媒失活プロセスを明らかにし、ヘテロアレーン置換の三座ホスフィン配位子を設計し用いることで触媒の失活を抑制し、幅広いチオフェンモノマーに適用可能な高効率の縮合重合反応を実現した。低分子のみならず高分子の機能性材料を合成したことは鉄触媒の可能性を最大限に示した重要な成果である。

第五章では、鉄触媒による酸化的 C-H アルケニル化反応の開発について述べられている。従来のパラジウム触媒を用いた反応では電子豊富な遷移金属触媒からの強い π 逆供与のために電子豊富なアルケンを反応に供することが困難であった。論文提出者は同反応系の電子不足な鉄(III)中間体を利用することでこの問題を解決し、チオフェン化合物とビニルカルバゾール・インドールとの酸化的 C-H アルケニル化反応を実現した。特筆すべきことに、得られる生成物はドナー型の有機材料としての応用が報告されている。

第六章では、本研究の総括と展望が述べられている。鉄触媒の小さな酸化還元電位を生かして温和な酸化剤で進行する C-H/C-H カップリング反応を開発し、有機材料応用可能な共役ビチオフェン化合物及びチオフェンポリマー、アルケニルチオフェン化合物の直接合成を達成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、シャーンルイ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。

本論文は、宇宙空間での恒星内元素合成の最終生成物であるために地球上に普遍的に存在する鉄を触媒として用いて、有機分子に普遍的に存在する C-H 結合同士を結合し、機能性低分子及び高分子の合成を達成する上で重要な指針を与えるものであり、学術的に興味深く、社会的にも意義あるものであると考えられる。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.