

論文審査の結果の要旨

氏名 松原 立明

本論文は六章から構成されており、鉄を触媒として用いた、アミドの炭素-水素結合活性化反応を起点とした官能基化反応について論じている。

第一章では、鉄を触媒として用いた炭素-水素結合活性化反応の開発という本研究の目的を明らかにし、研究の背景として本反応の学术界・産業界における期待の高まりや、これまで知られている種々の反応例について概説している。また鉄触媒を用いた反応の課題・解決すべき点について述べている。

第二章では、炭素-水素結合を切断した後に生成する有機鉄錯体の安定化を目的とした配位子・配向基の検討について述べている。以前より得られていた知見では、ピリジン等の配向基補助を経て生成する有機鉄錯体は温度・酸化剤に対して不安定であるため、副反応の抑制が困難であった。一方で、本検討では配位可能な窒素原子を二つ有するキノリルアミドを新たな配向基として用いることで、高温・酸化剤存在下で比較的安定な、有機鉄錯体の生成に成功している。また本反応は共役系ジホスフィン配位子を用いた場合に最も効率よく進行することを明らかとし、先行研究とは異なる反応性を示すことが示唆された。これを起点とした新たな触媒反応の設計・開発が期待されるものであり、化学的観点から興味深い結果である。

第三章では、前章で得られた鉄錯体を反応中間体としたアミノ化反応の検討について述べている。種々のアミノ化剤の検討の結果、求電子的なアミン試薬である *N*-クロロアミンが有効であることを見出し、試薬の滴下順序・配位子の電子的性質の制御を経て触媒的オルト位アミノ化反応の開発に成功している。炭素-水素結合の直接アミノ化反応は報告例が少ないことに加え、本反応は、短時間・温和な条件下、高収率で進行することがわかり、合成化学の観点から興味深い結果であるといえる。

第四章では、アルキル求電子剤を用いたアルキル化について述べられている。他の遷移金属を用いた先行研究では、競争的に進行するアルキル金属種の β 水素脱離による触媒の

不活性化が問題であったが、本反応はそのような副反応が抑えられることを見出し、キノリンを配向基として有したアクリルアミドの β 位に第一級・第二級アルキル基を、異性化を伴うことなく導入することに成功した。また、機構研究によりアルキル鉄中間体がラジカル反応性を示す為に β 水素脱離が抑えられること、配向基・配位子により安定化された有機鉄(III)が関与していることなどを明らかとし、貴金属触媒反応とは一線を画した、鉄特有の選択性・反応性が存在することが示された。

第五章では、これまでの検討で反応性を明らかとした有機鉄(III)中間体と、アルケンやアルキン等のカルボメタル化を経た化合物変換反応の開発について述べている。とりわけ、内部アルキンを用いた場合に生成すると考えられるアルケニル鉄種を足がかりとしたインデノン、イソキノロン等の化合物への変換は、複雑な種々の環状化合物を容易に調製することが出来る点で興味深い。また本検討では、環状アミドであり薬理活性も高いことから有用性の高いピリドンを用いてアクリルアミドとアルキンから一段階で調製できることを見出している。本反応は非対称アルキンを用いた場合にも位置選択的に合成可能であるため、ピリドンの新たな合成法の確立という観点から特筆に値する結果であるといえる。種々の置換アミドを出発物質として用いた機構的考察から、有機鉄錯体は基質の立体的要素に敏感であり、このことが位置選択的カルボメタル化の達成に寄与しているという知見が得られている。

第六章は本研究の総括とともに今後の展望が述べられている。炭素-水素結合活性化後の有機鉄錯体の反応性制御の達成、また種々の試剤との反応を経たアミドの官能基化反応を確立し、これまで熱や酸化剤に不安定と考えられていた有機鉄種が配位子により安定化可能であること、また本錯体を中間体とした触媒反応が開発可能であることを示した。また、鉄に起因する数々の特異的な反応性を明らかにしたことが述べられている。

なお、本論文における各章の研究は他の複数の研究者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。

本研究は、鉄触媒反応における重要な知見を見出した点で有機金属化学の観点から興味深いものであり、また貴金属の代替金属としての鉄の有用性を明らかにした点で社会的にも意義あるものであるといえる。したがって、本論文は博士（理学）を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。