

論文審査の結果の要旨

氏名 浅子 壮美

本論文は六章から構成されており、鉄と求電子剤を用いた芳香族炭素-水素結合の官能基化について論じている。

第一章では、資源、エネルギー、環境問題が顕在化する現代社会におけるサステイナブル有機合成の重要性について述べている。そのような反応の一つとして炭素-水素結合直接変換反応に着目し、従来法に必須であった高価で毒性のある希少金属を使用せず、安価で低毒性なユビキタス元素である鉄を用いた炭素-水素結合官能基化反応の意義について述べている。

第二章では、鉄触媒と求核的な有機金属反応剤を用いた 2-フェニルピリジン類の直接アリール化の反応機構に関する考察、および触媒サイクルにおける鍵中間体であるメタラサイクル鉄中間体の性質および反応性について述べている。このメタラサイクル鉄中間体が、酸化剤が存在しない条件下では 0 °C において安定であること、また、酸化剤を加えると速やかに還元的脱離により分解することを見出した。さらに、様々な求電子剤との反応を試み、鉄中間体の反応性を明らかにした。

第三章では、鉄触媒とアリルフェニルエーテルを用いた 1-アリールピラゾール類の炭素-水素結合直接アリール化反応について述べている。本反応は、鉄塩とビピリジン配位子からなる触媒前駆体およびジフェニル亜鉛反応剤存在下 0 °C において円滑に進行し、生理活性物質の部分構造であり、有用な合成中間体でもあるアリルベンゼン誘導体を得ることに成功している。従来の鉄触媒による配向基を利用した炭素-水素結合直接変換反応においては、導入できる官能基が求核的な有機金属反応剤由来のアリール基に限られていたが、本反応では初めて求電子剤をカップリング剤として用い、アリール基以外の官能基の導入を実現した。

第四章では、鉄触媒とアリルフェニルエーテルを用いた芳香族カルボキシアミド類の炭

素-水素結合直接アリル化反応について述べている。本反応は、鉄塩とジホスフィン配位子からなる触媒前駆体、ジネオペンチル亜鉛反応剤、および *N*-キノリルアミド二座配向基を用いると円滑に進行し、前章で開発した 1-アリールピラゾール類の炭素-水素結合直接アリル化反応と比べて、大幅な適用範囲の拡大、および、原子効率の向上が達成された。種々の重水素標識実験の結果、炭素-水素結合切断が律速段階に含まれないこと、また、引き続くアリル化が γ 選択的に進行することが反応機構に関する知見として得られた。鍵となるメタラサイクル鉄中間体の捕捉にも成功している。

第五章では、量論量の鉄と種々の求電子剤を用いた、炭素-水素結合直接官能基化反応について述べている。*N*-キノリルアミド二座配向基により安定化されたメタラサイクル鉄中間体が、アリルフェニルエーテル以外の種々の求電子剤と反応することを見出した。第一級および第二級ハロゲン化アルキルとの反応では対応するアルキル化生成物が、求電子的フッ素化試薬との反応では、グリニャール試薬由来のブロモ化生成物が得られることが示された。本知見をもとに、より一般性のある鉄触媒を用いた炭素-水素結合直接官能基化反応への応用が期待される。

第六章では、本研究の総括とともに今後の展望が述べられている。鉄触媒による炭素-水素結合切断の後、求電子剤と反応させるという新しい反応形式を確立し、触媒的なアリル化反応および種々の求電子剤を用いた量論的な直接官能基化反応が進行することが示された。

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、鉄の未知の反応性を明らかにし有機金属化学の分野に重要な知見を与えるとともに、鉄触媒を用いたサステイナブル有機合成反応を達成した点で社会的にも意義深いものである。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。