審 査 の 結 果 の 要 旨

氏　名　金　雄 杰

本論文は「後期遷移金属触媒による酸素を酸化剤とした新規脱水素型クロスカップリング反応の開発」と題し、全 6 章で構成されている。

第一章は序論であり、グリーンケミストリーの観点からクロスカップリング反応についてまとめている。特に、銅触媒、金ナノ粒子触媒などの後期遷移金属触媒が分子状酸素を酸化剤とした脱水素型クロスカップリング反応に適用可能であり、これらの反応の開発にあたって基質、触媒、および酸素の間のスムーズな電子移動が重要であることを指摘している。さらに、新規脱水素型クロスカップリング反応の開発において、反応を求核剤同士あるいは求核剤と求電子剤のカップリングに分類し、反応パスに適した触媒の探索指針を提案している。

第二章では水酸化銅触媒の酸化還元特性および水酸基由来の塩基性に着目し、求核剤同士である末端アルキンとアミドの酸素を酸化剤とした選択的脱水素型クロスカップリング反応について検討している。触媒量の水酸化銅と塩基存在下、空気中で様々な末端アルキンとアミドから対応するイナミドへの脱水素型クロスカップリング反応がアルキンの滴下なしで高選択的に進行することを明らかにしている。また、末端アルキンとアミドのクロスカップリング反応と酸触媒であるスズータングステン複合酸化物によるイナミドの水和反応を組み合わせることにより、新規環境調和型イミド合成法の開発にも成功している。

第三章では第二章に続き、銅触媒を用いた求核剤同士である *H*-ホスホナートとアミドの酸素を酸化剤とした新規脱水素型クロスカップリング反応について検討している。酢酸銅触媒と塩基存在下、空気中で種々の *H*-ホスホナートとアミドから対応する *N*-アシルホスホロアミダートへの脱水素型クロスカップリング反応が効率よく進行することを明らかにしている。

第四章では担持金ナノ粒子触媒の酸素活性化能に着目し、求電子剤である α,β-不飽和アルデヒドの求核剤であるアミンによる β-アミノ化反応について検討している。マンガン酸化物 OMS-2 に担持した金ナノ粒子触媒（Au/OMS-2）が空

気を酸化剤とした α,β-不飽和アルデヒドの β-アミノ化反応に高い活性を示すことを明らかにしている。反応は幅広い基質適用性を示し様々な α,β-不飽和アルデヒドと第二級アミンから対応するエナミナールを合成可能であることを明らかにしている。Au/OMS-2 は不均一系触媒として機能し、活性の著しい低下なしで少なくとも 5 回の再使用が可能であることを明らかにしている。反応は α,β-不飽和アルデヒドへのアミンの aza-Michael 付加による β-アミノアルデヒドの生成、続いての β-アミノアルデヒドの Au/OMS-2 による脱水素酸化により進行することを解明している。

第五章では亜鉛触媒のアルキンの活性化能および OMS-2 の酸化還元特性に着目し、求核剤である末端アルキンと求電子剤である第三級アミンの酸素を酸化剤とした脱水素型クロスカップリング反応について検討している。触媒量の臭化亜鉛と OMS-2 存在下、1 気圧の酸素中で様々な末端アルキンと第三級アミンから対応するプロパルギルアミンを合成可能であることを明らかにしている。また、OMS-2 は活性の著しい低下なしで少なくとも 3 回の再使用が可能であることを明らかにしている。反応は第三級アミンの OMS-2 によるイミニウム中間体への酸化、続いての in-situ で生成したアルキニル亜鉛種のイミニウム中間体への付加により進行することを提案している。

第六章は全体の総括である。

以上のように、本論文では後期遷移金属触媒による分子状酸素を酸化剤とした様々な新規脱水素型クロスカップリング反応の開発に成功している。本論文で開発された触媒反応系を用いると、簡便且つ高効率で種々の有用な化合物を合成できるだけでなく、これらの成果は、有機合成化学、触媒化学分野に対し学術的に重要な知見を与えるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。