

氏名	高橋 英希
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3260号
学位授与の日付	平成18年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	ロジウム触媒を用いるアリール亜鉛化合物とハロゲン化アルキルとの新規クロスカップリング反応の開発
論文審査委員	教授 高木謙太郎 教授 木村 勝 助教授 西原康師

学位論文内容の要旨

有機金属化合物と有機ハロゲン化物とのクロスカップリングは、炭素-炭素結合の生成法として、有機合成における最も重要な反応の一つである。この反応においてパラジウムやニッケル錯体が万能の触媒として汎用されるのに対し、他の遷移金属錯体についてクロスカップリング触媒活性を検討する研究は殆ど行われていない。申請者は、ロジウム錯体に着目し、カップリング成分としてアリール亜鉛化合物とハロゲン化アルキルとを用いる反応を詳細に検討した。

まず、ハロゲン化アルキルとして、これまで全く報告例のないハロゲン化シリルメチルを基質として用いる反応を検討し、この反応がロジウム触媒により、温和な条件下、容易に進行することを見出し、この反応を利用して、合成中間体として重要な各種ベンジルシラン類を高収率で得ることに成功した。この反応の機構検討を行い、ロジウム触媒クロスカップリングは、従来のパラジウムやニッケル触媒とは異なる触媒サイクルに従うこと、そのためこれまで不可能な反応が実現できることを明らかにした。

次にハロゲン化アルキルとして、より一般的な β -水素を持つ基質との反応について検討し、アリール亜鉛化合物がオルト位にカルボニル基をもつとき、この基質で通常進行する β -脱離ではなく、クロスカップリングが円滑に進行することを見出した。この実験結果から有機ロジウム中間体で出現する空の配位座のカルボニル基による占有が β -脱離の防止と還元的脱離の活性化の二つの役割をはたすことを見出し、これを実証する実験も行った。これによりカルボニル置換アルキルアレーン類の新規合成法を確立した。

論文審査結果の要旨

有機金属化合物と有機ハロゲン化物とのクロスカップリングは、炭素-炭素結合の構築法として、有機合成における最も重要な反応の一つである。申請者は、この反応の触媒としてこれまで殆ど使用されることが無かったロジウム錯体に着目し、アリール亜鉛化合物とハロゲン化アルキルとを用いる反応に対する触媒活性を検討した。

申請者は先ず、これまでクロスカップリングに用いられることが無かった基質であるハロゲン化シリルメチルについて検討し、アリール亜鉛化合物との反応がロジウム錯体により、温和な条件下、高選択的に進行することを見だし、合成中間体として有用な各種ベンジルシラン類を高収率で得る合成経路を開発することに成功した。さらに、反応機構の検討を行い、ロジウム触媒クロスカップリングが、従来のパラジウムやニッケル錯体とは異なる触媒サイクルに従うこと、それによりこれまで不可能なクロスカップリングが進行することを明らかにした。

次に申請者は、より一般的なハロゲン化アルキルとして β -水素をもつ基質との反応について検討し、アリール亜鉛化合物がオルト位にカルボニル基をもつとき、この基質で進行しやすい β -脱離でなく、クロスカップリングが円滑に進行することを見いだした。この結果から、有機ロジウム中間体で出現する空の配位座のカルボニル基による占有が β -脱離防止と還元的脱離促進の二つの役割を果たすことを明らかにし、カルボニル基を有するハロゲン化アルキルを用いる実験で、これを実証することにも成功した。

以上、本論文の研究は、クロスカップリングの新しい分野を開拓するものであり、その成果は学術的、応用的価値が大きい。本論文は博士（理学）の学位に値するものと認める。