

氏名	奥田 靖浩
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5342号
学位授与の日付	平成28年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	遷移金属錯体を用いる不活性結合の開裂に関する反応機構の解明と 触媒的変換反応開発への展開
論文審査委員	教授 西原 康師      教授 門田 功      教授 鈴木 孝義

### 学位論文内容の要旨

古典的な有機合成化学において、反応性に乏しく、化学的に安定な不活性結合を活性化することは困難であった。これに対して、近年では遷移金属錯体を用いて、不活性結合を選択的かつ効率的に活性化する反応が報告されるようになってきた。しかしながら、不活性結合の活性化に関する詳細な反応機構の理解や用いる遷移金属錯体の反応性についての考察については未だに十分におこなわれていないのが現状である。

本博士論文では、学術的および工業的に重要な不活性結合である、炭素-ケイ素結合、炭素-炭素結合、炭素-フッ素結合を遷移金属錯体により開裂する反応について取り上げ、結合開裂機構の詳細な解明をおこなった。さらに、得られた結合開裂機構に関する知見を利用しながら、遷移金属錯体の反応性を考慮することによって、続く触媒的変換反応への展開についても研究をおこなった。

まず、炭素(*sp*)-ケイ素結合の白金(0) 錯体に対する酸化的付加反応について注目して研究をおこなった。その結果、様々な置換基を有する白金(II) 錯体の合成をおこない、反応の化学選択性や位置選択性について明らかにした。また、分光学的性質や反応速度論、理論計算などを駆使することによって、炭素(*sp*)-ケイ素結合の開裂機構について明らかにした。

続いて、パラジウム触媒によるシアノギ酸エステルの炭素-炭素結合の開裂と続くシアノエステル化について取り上げ、理論計算によって全機構の詳細な解明をおこなった。これにより、実験的には単離、同定をおこなうことが困難である中間体や遷移状態を捉え、炭素-炭素結合に必要な活性種の特定や移動挿入段階における反応機構、および律速段階の特定をおこなった。反応のエキソ選択性については、混合汎関数である BHandHLYP(PCM)/def2-TZVP 法を用いることによって明らかにした。さらに、ロジウム(I) 錯体を用いることで、シアノギ酸エステルの炭素-炭素結合の開裂を経由したロジウム(III) 錯体が生成することを見出した。得られたロジウム(III) 錯体の構造は、X 線結晶構造解析、NMR による分光学的性質、理論計算による熱力学的解析によって推定をおこない、全ての結果が一致して構造の同定に成功した。さらに、シアノギ酸エステルの炭素-炭素結合の開裂が位置異性化を伴って進行していることを実験的に見出し、理論計算によってその詳細な結合開裂機構を明らかにした。

最後に、ニッケル錯体によるフッ化アシルの炭素-フッ素結合の開裂反応に注目し、研究をおこなった。本研究では、ニッケル/ルイス酸触媒系を用いることによってフッ化アシルの炭素-フッ素結合の開裂を経由したアルキル化が進行することを新たに見出した。その結果、反応条件の最適化により幅広い官能基を有するフッ化アシルで適用可能なアルキル化の開発に成功し、トリメチルボロシキンをを用いることによって波及効果の高いメチル化も開発できた。実験および理論的に考察をおこなった結果、本反応における反応機構は、用いる基質がフッ化アシルであること、ルイス酸性を有する有機ホウ素化合物を用いる必要があること由来した特異的な経路を経由して進行していることが明らかになった。さらに、フッ化アシルに特有の反応性を応用することによって、短段階で汎用性の高いカルボン酸を出発物質とする、オルト-アリアル化とイプソ-アルキル化についても新たな触媒反応を開発できた。

以上の研究内容を総括すると、本博士論文では遷移金属錯体による不活性結合の選択的な開裂反応に注目し、実験的および理論的に詳細な結合開裂機構の解明をおこなった。その結果、特異な活性種や反応機構を見出し、錯体化学や有機合成化学といった幅広い分野において重要な研究成果を挙げることに成功した。さらに、得られた遷移金属錯体の反応性を検討することによって、続く新規触媒的変換反応の開発も達成した。

## 論文審査結果の要旨

本博士論文では、学術的および工業的に重要な不活性結合である、炭素-ケイ素結合、炭素-炭素結合、炭素-フッ素結合を遷移金属錯体により開裂する反応について取り上げ、結合開裂機構の詳細な解明をおこなった。さらに、得られた結合開裂機構に関する知見を利用しながら、遷移金属錯体の反応性を考慮することによって、続く触媒的変換反応への展開についても研究をおこなった。

まず、炭素(*sp*)-ケイ素結合の白金(0)錯体に対する酸化的付加反応については、様々な置換基を有するアルキニルシランから白金(II)錯体を合成することで、反応の化学選択性や位置選択性について明らかにした。また、分光学的性質や反応速度論、理論計算などを駆使することによって、炭素(*sp*)-ケイ素結合の開裂機構についても解明した。

続いて、パラジウム触媒によるシアノギ酸エステルの炭素-炭素結合の開裂と続くシアノエステル化については、炭素-炭素結合の開裂機構、反応のエキソ選択性の発現、移動挿入段階での結合開裂位置、反応の律速段階の特定について、理論化学的手法によって詳細に明らかにした。さらに、ロジウム(I)錯体を用いることで、シアノギ酸エステルの炭素-炭素結合の開裂を経由したロジウム(III)錯体が生成することを見出した。

最後に、ニッケル錯体によるフッ化アシルの炭素-フッ素結合の開裂反応と続く脱カルボニル化経由した触媒的なアルキル化についても新たに見出した。その結果、反応条件の最適化により幅広い官能基を有するフッ化アシルで適用可能なアルキル化の開発に成功し、トリメチルボロシキンを用いることによって波及効果の高いメチル化も開発できた。本反応における反応機構は、用いる基質がフッ化物であること、ルイス酸性を有する有機ホウ素化合物を用いることに由来した特異的な経路を経由して進行していることを証明した。さらに、短段階で汎用性の高いカルボン酸を出発物質とする、新たな触媒的な応用反応を開発できた。

したがって、本論文は、博士(理学)の学位に相当するものと認める。