

## 学位論文の要旨

### Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
専攻 Division	地球生命物質科学専攻
学生番号 Student No.	51425206
氏名 Name	奥田 靖浩

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

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

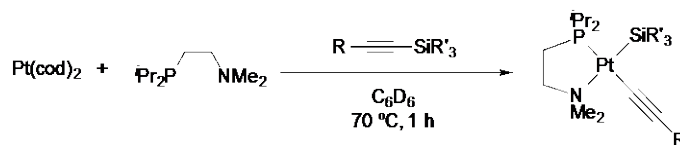
### 学位論文の要旨 Abstract of Thesis

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って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。

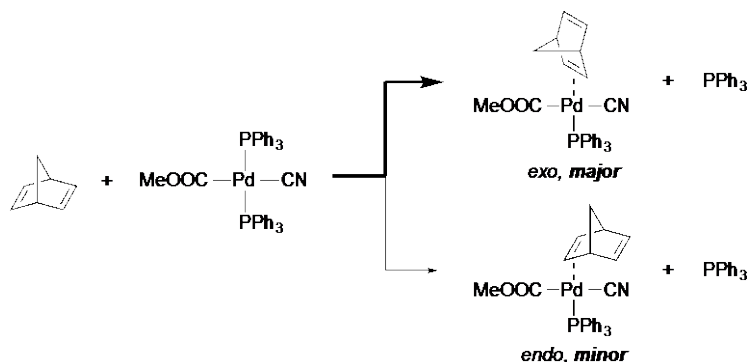
#### 白金(0) 錯体による炭素-ケイ素結合の選択的開裂と反応機構の解明に関する研究

有機ケイ素化合物は、低毒性や低コストといった特徴から、近年の有機合成化学において広く用いられる化合物群である。この中でも、酸化的付加による炭素-ケイ素結合の開裂反応は、続く変換反応により一度に二つの結合形成を達成できる重要な変換反応である。そこで本研究では、以前報告されている炭素(*sp*)-ケイ素結合の白金(0) 錯体に対する酸化的付加反応を参考にし、様々な置換基を有する白金(II) 錯体の合成をおこなった。さらに、分光学的性質や反応速度の検討、および反応条件の検討などの実験的手法により、反応の化学選択性や位置選択性、炭素(*sp*)-ケイ素結合の開裂機構について推察した。さらに、密度汎関数計算による理論的な研究も併せておこない、計算結果が実験結果を支持することを確かめ、詳細な反応機構の解明を達成した。

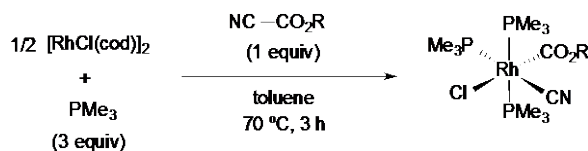


### パラジウム触媒によるシアノエステル化およびシアノギ酸エステルのロジウム錯体への酸化的付加における実験的および理論的研究

本項では、炭素-炭素結合の開裂とそれに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-炭素結合の開裂に必要な活性種の特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。



さらに本研究では、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 による分光学的測定、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。



### ニッケル触媒を用いるフッ化アシルの炭素-フッ素結合の切断と続く脱カルボニル化を伴ったアルキル化反応の開発

炭素-フッ素結合は、非常に強固で安定性が高いため、有機合成化学において変換の困難な化合物群である。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に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-アリール化とイプソ-アルキル化についても新たな触媒反応を開発できた。

