

氏名	仁科 勇太		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第4142号		
学位授与の日付	平成22年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	Insertion of Polar Unsaturated Molecules into a C-H bond Catalyzed by Group 7 Metal Complexes (7族金属錯体触媒を用いる C-H 結合への極性不飽和分子の挿入)		
論文審査委員	教授 高井 和彦	教授 田中 秀雄	教授 酒井 貴志

学位論文内容の要旨

単純な有機化合物から複雑な化合物を合成するには、数段階にわたる炭素-炭素結合(C-C結合)形成と官能基変換を組み合わせることになるため、効率の高い合成反応の開発が望まれている。有機ハロゲン化合物を用いる反応では、あらかじめ基質分子内にハロゲン原子(X)の導入が必要であり、反応後にそのハロゲンが不要な塩として副生する。これに対し、有機化合物中に多く存在する炭素-水素結合(C-H結合)から直接にC-C結合が形成できれば、C-H結合を一旦、C-X結合などに変換する必要がなく、反応ステップ数も減るとともに、当然ながら反応のあとにハロゲン塩が副生しない。C-H結合活性化反応の適用限界を拡げることは、有機合成において、重要なことであった。

本学位論文では、従来、触媒としてあまり用いられてこなかったマンガンやレニウムの錯体が C-H 結合の変換反応を効率よく進行させること、さらに有用な化合物群を簡便に合成するプロセスの触媒になることを述べている。見いだした C-H 結合の変換反応において、同位体効果を利用してそのメカニズムを解析し、さらに新しい合成反応の開発に結びつけている。たとえば、レニウム錯体を用いる反応では、C-H 結合活性化のあとに生じる C-Re 結合に不飽和分子が挿入するが、このことにより、不飽和分子の挿入後にも新たに C-Re 結合が生じ、引き続く分子内でのイミノ基に対する求核的な環化反応が進行している。この反応性は従来 C-H 結合活性化反応に用いられてきたロジウム、ルテニウム、イリジウム錯体とは大きく異なっている。

分子内での求核的な反応が進行したことは、C-Re 結合が分極していることを示している。この点をさらに検討し、C-H 結合活性化のあとに生じる C-Re 結合に対しても分極した不飽和分子が挿入することを明らかにした。実際に、芳香族イミンの C-H 結合にアルデヒドが挿入し、さらに分子内環化によりイソベンゾフラン誘導体が生成する反応を見いだした。これは挿入する分子として、従来用いられてきたアルケンやアルキン以外に、分極した不飽和分子であるアルデヒドが利用できることを示した初めての例である。さらに、レニウムと同族のマンガンの錯体も、同様に C-H 結合を活性化する能力を有していることを見いだしている。芳香族 C-H 結合へのアルデヒドの挿入反応において、中間体として生じるアルコキシマンガン中間体からの触媒であるマンガンの再生を促進するため、ヒドロシランを系内に加えて触媒化を達成している。

本研究では有機合成の触媒として使われることが少なかった7族元素の触媒作用を明らかにし、新しいコンセプトに基づいて反応開発を行なっている。その結果、C-H 結合活性化反応の適用範囲を拡げ、実用的で一般的な合成手法へと展開している。

論文審査結果の要旨

触媒を用いて炭素－水素結合(C-H結合)を切断し、その間に新しい分子を挿入する手法は、有機合成における重要な方法である。従来、C-H結合活性化反応に用いられてきたロジウム、ルテニウムなどの錯体では、比較的極性のない不飽和分子がC-H結合活性化で生じた金属－水素結合間に挿入して反応が進行していた。本学位論文申請者は、有機合成の触媒として使われることが少なかった7族元素の錯体が、C-H結合活性化の触媒作用をもつこと、C-H結合活性化で生じる炭素－金属結合に、分極した不飽和分子が挿入することを明らかにした。この結果は、C-H結合活性化反応の適用範囲を拡げ、実用的で一般的な合成手法への道を開くものである。

学位論文は序論と結論を除いて七つの章からなっている。2-4章では、レニウム錯体を用いる芳香族C-H結合へのアクリル酸エステルへの挿入反応について述べている。2章では窒素配向基として2-ピリジル基を用い、反応メカニズムを検討している。3章では、イミノ配向基を用い、分子内環化反応を経るインデン誘導体の合成と、そのメカニズムも検討をおこなっている。さらに、触媒量のアニリンを用い、芳香族ケトンを出発原料とする環化反応に展開している。4章では、ルテニウム触媒を用いるアルキンのヒドロアミノ化により芳香族ケチミンが合成できることを利用し、応用している。5章では、オレフィン性C-H結合がレニウム錯体で活性化できることを利用するCpRe錯体のone-pot合成を述べている。6章では、レニウム触媒を用いると芳香族C-H結合に極性不飽和分子であるアルデヒドが挿入し、有用な合成中間体であるイソベンゾフランが合成できること、さらに続く7章で、そのイソベンゾフランを利用するナフタレン誘導体の合成を述べている。8章では、レニウムだけでなくマンガンの錯体に芳香族C-H結合活性化の能力があること、さらにシランを加えることで、触媒によるC-H結合活性化を経由するGrignard型反応へと展開している。また、付章では、レニウム錯体によるヘテロ芳香環のC-H結合の触媒的活性化とその応用、5章の元になったオレフィン性C-H結合への活性化について述べている。

このように本論文は、表記研究題目に関し、一連の実験を実施し、新規かつ有用な実験結果を得て、専門知識に基づく考察を行ない、学術的にも工学的にも意義のある結論を導きだしている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。