

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲乙第 号	氏 名	北澤 瑤一
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	博士（工学） 垣内 史敏
	副査	慶應義塾大学教授	博士（工学） 高尾 賢一
		慶應義塾大学教授	博士（理学） 大松 亨介
		慶應義塾大学准教授	博士（理学） 佐藤 隆章
		東京農工大学教授	博士（学術） 平野 雅文
(論文審査の要旨) 学士（理学）、修士（理学）北澤瑤一君提出の学位請求論文は、「低原子価鉄錯体触媒を用いた芳香族化合物の炭素－水素結合切断を経る炭素－炭素不飽和結合のヒドロアリール化反応に関する研究」と題し、序論、本論3章、結論および実験項より構成されている。 不活性炭素－水素結合（以下 C-H 結合）を用いる反応は、目的化合物を短工程で得られる直截的合成手法として盛んに研究がなされている。現在では多様な分子変換反応が開発されており、有機合成反応における有用な手法となっている。しかしながら、一般に C-H 結合切断を経るアルキンとの反応の反応性は低く、C-H 結合官能基化に高い触媒活性を示す貴金属錯体を用いた場合でも反応例は少ない。安価・安全な鉄触媒に至っては、報告はほとんどない。特に、鉄ホスフィン触媒を用いたアルキンとの反応は、光照射条件下で行う反応が最近1例報告されたのみであり、熱的条件下で反応を達成した例は報告されていない。 序論では、鉄触媒を用いる C-H 結合官能基化の報告例と、遷移金属錯体触媒を用いる C-H 結合切断を経るアルキン類との反応の特徴と問題点について述べている。特に、当研究室で過去に開発した低原子価鉄ホスフィン ($\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$) 錯体を触媒に用いるアルケン類との反応、ならびに他の研究者による関連する研究内容を述べ、鉄ホスフィン錯体触媒を用いる芳香族ケトンとアルキンとの反応の報告例が無いことを述べている。 第1章では、$\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 錯体を触媒に用いた芳香族ケトンと内部アルキンの反応で、オルト位 C-H 結合の付加反応が進行することを述べている。生成物として位置および立体異性体が4種類生成することが考えられるが、著者が開発した反応系では興味深いことに1種類の生成物のみが得られる。$\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 錯体だけでも触媒活性を示すが、電子供与能が高い P^tBu_3 を触媒量添加することで、生成物の収率が向上することを見出している。また各種 NMR 実験により、反応系中ではアルキンが鉄に配位した錯体が生成した後、芳香族ケトンのオルト位 C-H 結合切断されるという興味深い結果を得ている。本検討により低原子価鉄ホスフィン錯体を触媒に用いることで、芳香族ケトンとアルキンとの反応を達成できた。しかしながら、電子求引性の CF_3 基をもつ基質は高い反応性を示すが、エステル基やアシル基、シアノ基などの電子求引基をもつ基質の反応性は低いことが分かった。 第2章では、第1章の研究の知見を基にして、1,n-エンイン ($n=6, 7$) を用いる環化ヒドロアリール化反応の開発を検討した。アルキンとの反応では C-C 結合生成段階が sp^2 炭素間で進行することが、アルケニル化の反応性が低い原因であると推測した。アルキンの代わりに 1,n-エンインを用いれば $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ 間で結合生成が進行することで、還元的脱離が進行し易くなるという作業仮説の下で検討した。無置換のピバロフェノンを用いた場合でも、1,6-エンインの環化ヒドロアリール化反応は効率的に進行した。また、本反応では $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 触媒を用いた芳香族ケトンとアルケンやアルキンの反応で適用できなかったアセトフェノンも利用できるなど、基質適用範囲が広いことも見出している。さらに NMR 実験により、$\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ がエンインと反応することで速やかに新しい化学種が発生し、それが触媒反応に関与していることを示唆する結果も得ている。 第3章では、第2章で見出したエンインと $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 錯体との反応で生成した錯体の構造を、各種 NMR スペクトル測定により同定した結果を述べるとともに、その錯体の合成法の開発と合成した錯体のエンインとの反応に対する触媒活性を検討した結果について述べている。$\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ と 1,6-エンインの反応で、エンインの環化で生じる5員環構造をもつ共役ジエンが、鉄に配位した錯体を生成することを見出している。さらに、このジエン配位子が触媒反応中に鉄から解離せずに反応が進行しているという大変興味深い結果を得ている。加えて、鉄ジエン錯体の合成にも成功しており、ホスフィン配位子をもつ低原子価鉄ジエン錯体のこれまでにない合成法を開発している。 このように上記の研究成果は、有機金属化学分野ならびに有機化学分野の発展に貢献し、理學上寄与するところが少なくない。 よって、本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。			
学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査会委員で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。 また、語学（英語）についても十分な学力を有することを確認した。		