



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Cp*Co(III)およびCp*Rh(III)触媒を用いたプロトン移動型C-H官能基化反応の開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	田中, 亮
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第14399号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81482
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryo_Tanaka_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（薬科学）氏 名 田 中 亮

審査担当者	主 査	教 授	松 永 茂 樹
	副 査	教 授	佐 藤 美 洋
	副 査	准教授	大 西 英 博
	副 査	講 師	吉 野 達 彦

学 位 論 文 題 名

Cp*Co(III)および Cp*Rh(III)触媒を用いたプロトン移動型 C-H 官能基化反応の開発

博士学位論文審査等の結果について（報告）

近年、持続可能な社会の実現に向け、目的化合物をただ合成するだけでなく、いかに廃棄物を最小限に抑えつつ効率良く合成するかが重要な課題となっている。遷移金属触媒を用いた C-H 官能基化反応は、通常は不活性な C-H 結合を事前の活性化無しに官能基化可能なアトムエコノミー、ステップエコノミーに優れた反応として盛んに研究されている。なかでも Cp 配位子を有するロジウムやコバルト触媒（Cp*M(III)触媒）は、熱的安定性や優れた触媒回転数、官能基許容性を示すことから様々な応用研究がなされている。本論文において、著者は Cp*Co(III)触媒と Cp*Rh(III)触媒を用いて、特にアトムエコノミーに着目し、プロトン移動型で進行する新規 C-H 官能基化反応の開発に取り組んだ。

本論文において、著者は4つの成果を上げている。すなわち、1. Cp*Co(III)触媒を用いたアルキンへの付加によるピロールの C-H アルケニル化反応、2. Cp*Co(III)触媒を用いたイミンと末端アルケンとのイミノエン反応によるホモアリルアミンの合成、3. Cp*Co(III)触媒を用いたイミデートを配向基とした C-H アリル化反応と複素環化合物合成への応用、そして、4. Cp*Rh(III)触媒とホウ素触媒の協働による不飽和カルボン酸への C-H 付加反応の4つである。

1.のピロールの C-H アルケニル化反応では Cp*Co(III)触媒のユニークな触媒特性を引き出すことに成功し、高い位置選択性とモノ選択性にて生成物を得る手法を開拓した。2.のイミノエン反応によるホモアリルアミンの合成では、Cp*Co(III)触媒が優れたルイス酸触媒としても機能することを見出した点で新規性が高く、既存のルイス酸触媒では実現困難なイミノエン反応を達成した。3. のイミデートを配向基とした C-H 官能基化では、比較的不安定なイミデート基を残したまま C-H 官能基化を達成することに成功し、C-H 官能基化と続くイミデート基の変換という連続変換反応プロセスにより複雑骨格を一挙に作り上げることに成功した。4.では Cp*Rh(III)触媒とホウ素触媒の協働作用を新規に見出し、単独では困難であった不飽和カルボン酸への C-H 付加反応を実現した。これらの成果は、すべて高いアトムエコノミーを実現するプロトン移動型の反応機構で進行する新しい反応であり、高い新規性を有するだけでなく、環境調和性の高い合成手法として価値が高い。第9族のカチオン性金属触媒の機能を最大限生かした独自性の高い反応系の創出と評価できる。また、4つ目のテーマでは新たに協働触媒系の創出にも成功しており、今後のさらなる進展が期待される。

これを要するに、著者は、第9族カチオン性金属触媒の機能をうまく活用した独自性の高い4つの環境調和型反応を創出しており、創薬研究におけるプロセス化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（薬科学）の学位を授与される資格あるものと認める。