



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Cooperative Organometallic Catalysis for Organic Synthesis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Rawat, Vishal Kumar
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15197号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87225
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	RAWAT_Vishal_Kumar_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（理学） 氏名 Vishal Kumar Rawat

審査担当者	主査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	澤村 正也
	副査	教授	永木 愛一郎
	副査	准教授	仙北 久典
	副査	准教授	清水 洋平

学 位 論 文 題 名

Studies on Cooperative Organometallic Catalysis for Organic Synthesis
(有機合成への応用を指向する協働作用触媒に関する研究)

協働作用触媒は複数の反応点を一挙に活性化することが可能であるため、高効率で高難度な分子変換を担うことが期待できる理想的な触媒である。これまでに、協働作用を企図した有機金属錯体触媒が数多く設計されてきたが、触媒分子内で複数の活性点が自己失活を引き起こすことが、高活性触媒を設計するうえでの解決すべき課題であり、新たな触媒設計手法が要求されている。

第1章では、協働作用触媒の新たなテンプレートとして剛直な imidazo[1,5-*a*]pyridine-3-ylidene 配位子を活用し、5 位に塩基性部位であるイミダゾール環、3 位のカルベンにルイス酸である銀原子を導入した有機塩基-ルイス酸協働作用触媒の開発に成功した。本触媒は、イミダゾール環が銀原子の近傍に固定化されており、アルキンとカルボン酸両方の活性化を伴う分子内環化に対し高い活性を示すことが明らかとなった。種々のコントロール実験及び、DFT 計算からも、協働作用の妥当性が支持される結果が示されている。

第2章では、異種金属の協働作用によって、低反応性酸素求核剤の不活性アルキンに対する分子間求核付加反応に対し高い活性を示す触媒の開発について述べている。imidazo[1,5-*a*]pyridine-3-ylidene 配位子の 5 位に金属原子を捕捉するピリジン配位子を導入した NHC 金錯体を合成し、種々の反応条件検討の結果、亜鉛と金を協働的に使用した触媒系において高収率でカルボン酸、フェノール、フルオロアルコールの不活性アルキンに対する求核付加反応が進行することが明らかとなった。DFT 計算によって、求核剤が塩基性の亜鉛塩によって脱プロトン化されたのちにカチオン性金原子によって活性化されたアルキンへ付加している反応機構が支持された。

第3章では、マグネシウムアントラセンを還元剤としたニッケル触媒による不活性な C–O 結合活性化を伴うアリールエーテルのホモカップリング反応について述べている。反応条件検討によって、本反応は単純な金属還元剤では進行せず、マグネシウムアントラセンを還元剤として使用した際に特異的に進行することが示された。DFT 計算によってアントラセニドがニッケルに配位したアート型錯体が本反応の活性種であり、マグネシウムが C–O 結合をルイス酸的に活性化しながらニッケルが C–O 切断を行う反応経路が明らかとなった。

これを要するに、著者は有機合成における触媒反応設計の新しい指針を示すとともに新たな概念を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学を含む広い分野に対し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（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。