

氏名(本籍)	山内貴之(愛知県)
学位の種類	博士(工学)
学位授与番号	甲第499号
学位授与日付	平成28年3月25日
専攻	物質工学工学専攻
学位論文題目	Studies on Syntheses of Multi-Substituted Heteroarenes by Using Pd-Phenanthroline Complexes as Catalysts (Pd-フェナントロリン錯体を触媒とする多置換芳香族複素環化合物の合成の研究)
学位論文審査委員	(主査) 海老原昌弘 (副査) 安藤香織、村井利昭

論文内容の要旨

申請者の学位論文では、Pd-フェナントロリン錯体の反応性を利用する、多置換芳香族複素環化合物合成法の開発検討について述べられている。1章は序章であり、これらの検討の位置づけが述べられている。2章では、この錯体触媒の性質を利用し、一つの反応容器に次々反応剤を加えていくことによる、逐次アリール化反応を達成したことについて述べられている。3章では、分子内に通常の触媒を用いると先に反応してしまう、臭素を導入したアゾール類の炭素-水素結合選択的反応が達成できることを明らかにし、さらに残った臭素部位を足がかりにして、生理活性化合物が容易に合成できるようになったことを記述している。4章では、この錯体が安定なキレート構造を持っている点ならびにフェナントロリンがチオカルボニル基に対して反応しない特徴を利用し、これまで達成されたことの無いチオアミドを持つ化合物の炭素-水素結合直接アリール化反応を展開したことについて記載されている。5章では、パラジウム-フェナントロリン錯体の π 酸性に注目し、オルトアルキニルチオアニソールの環化反応を展開した内容について述べられている。

論文審査結果の要旨

2から4章はすでに学術紙に掲載されており、そのうち3、4章に関連する2報の発表論文は博士後期課程進学後の研究内容である。5章も学術紙への投稿準備段階にあり近々刊行予定であり、審査合格の要件を満たしている。全体として、これまで未踏であった、パラジウム-フェナントロリン系配位子錯体触媒の新しい反応性としての炭素-水素結合の直接官能基化反応をもちいる、様々な実用的合成展開の可能性を幅広く明らかにしていった内容が記されており、学術的に高い意義がある研究が進められている。また、公聴会においても様々な質問が飛び交う中、いずれも的確な応答ができており、この点も高く評価できた。

最終試験結果の要旨

以上、提出された学位論文、ならびに公聴会での質疑応答の結果、本論文は博士の学位に相応しい内容を有しており、山内氏自身博士の学位に相応しい資質を有していることが認められた。よって、最終試験の結果を合格とした。

発表論文(論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ)

- 1) "One-pot Sequential Direct C-H Bond Arylation of Azoles Catalyzed by [Pd(phen)₂](PF₆)₂: Synthetic Methods for Triarylated Azoles" F. Shibahara, T. Yamauchi, E. Yamaguchi, T. Murai *J. Org. Chem.* **77**, 8815-8820(2012).
- 2) "Facile Synthetic Method for Diverse Polyfunctionalized Imidazoles by Means of Pd-Catalyzed C-H Bond Arylation of N-Methyl-4,5-dibromoimidazole" T. Yamauchi, F. Shibahara, T. Murai *J. Org. Chem.* **79**, 7185-7192(2014).
- 3) "Direct C-H Bond Arylation of Thienyl Thioamides Catalyzed by Pd-Phenanthroline Complexes" T. Yamauchi, F. Shibahara, T. Murai *Org. Lett.* **17**(21), 5392-5395(2015).