

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	山岡 信貴 (やまおか のぶたか)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 968 号
○授与年月日	2014 年 3 月 31 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	ヨードニウム塩の一電子酸化能に基づく新規芳香環カップリング反応の開発
○審査委員	(主査) 北 泰行 (立命館大学薬学部教授) 中島 淳 (立命館大学生命科学部教授) 樋口 能士 (立命館大学薬学部教授)

<論文の内容の要旨>

学位申請者の研究室では最近、三価のヨウ素反応剤を用いることにより、遷移金属触媒を用いないで、芳香環の官能基の導入を必要としないクロスカップリング反応を達成した。申請者らは、本反応の中間体について詳細に追跡を行い、アリアルカチオンラジカル以外に新たにヨードニウム塩活性中間体が存在することを見出した。そこでヨードニウム塩中間体を介して進行する新しい芳香環との炭素 - 炭素結合形成の方法論の確立を目的とした検討を行い、以下の成果を得た。

学位申請者は本論文中においてまず、フルオロアルコールを溶媒として用いることにより、ヨウ素反応剤と様々な芳香環が室温で速やかに縮合を起こし、ジアリアルヨードニウム塩を与えることを見出した。この知見を基に酸化剤として環境に優しい過酢酸を用いてヨードアレーンからワンポットでのジアリアルヨードニウム塩合成法の開発に成功した。続いて、本手法を用いて容易に合成可能なポリアルコキシアレーン類のヨードニウム塩が、ルイス酸で活性化されると芳香族化合物とアリアル化反応を起こすことを見出した。本反応の機構を明らかにすることにより、ヨードニウム塩の一電子酸化能およびリガンド移動能の順列を明らかとした。さらに、ヨードニウム塩の一電子酸化機構を他のヨードニウム塩へと応用し、シリルエノールエーテルとヨウ素反応剤からヨードニウム塩を系内で効率的に発生させ、芳香族化合物とのカップリング反応へと展開した。また、本反応を利用し、天然物に含まれる重要なイソフラボン骨格の簡便な合成に成功した。

<論文審査の結果の要旨>

ヨードニウム塩の有機合成的な利用はこれまで限られていたが、本論文は酸性条件下でヨードニウム塩の新たな活性化法に基づく芳香族化合物との新しいメタルフリーカップリングの手法を確立したものである。

本成果はこれまでにないヨードニウム塩と芳香環との新たなカップリング手法を見出した点で評価できる。成果を要約すると、

1. フルオロアルコール溶媒を用いることにより、通常の合成法では合成が困難な様々な官能基を有したジアリールヨードニウム塩を効率的に合成することに成功した。また、本手法を応用し、環境に優しい酸化剤である過酢酸を用いたヨードアレンからの直接的なジアリールヨードニウム塩合成に成功した。
2. 本ヨードニウム塩合成法で容易に合成が可能なポリアルコキシアレン類のヨードニウム塩の反応性について詳細に検討し、これらのヨードニウム塩が一電子酸化能を有し、芳香族化合物とのメタルフリークロスカップリング反応が進行することを明らかにした。
3. ヨードニウム塩を介したカップリング手法をシリルエノールエーテルと芳香族化合物とのカップリングへと応用することにより、イソフラボン骨格の合成にも有用な新しいカップリング反応を開発した。

本論文の審査に関して、2014年2月7日（金）13時30分～14時30分イーストウイング7階生命科学部・薬学部演習室3において公聴会を開催し、学位申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者山岡信貴君に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、溶媒効果や活性中間体に関する反応機構的質問がなされたが、いずれの質問に対しても学位申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、学位申請者と本学大学院理工学研究科総合理工学専攻博士課程後期課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

学位申請者は、本学学位規程第18条第1項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、学位申請者が十分な学識を有し、博士学位に相応しい学力を有していると確認した。

以上の諸点を総合し、学位申請者に対し、本学学位規程第18条第1項に基づいて、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。