

(様式7)

学位論文審査結果の要旨

氏名	小原広之
審査委員	委員長 <u>伊藤敏幸</u> 印 委員 <u>小西久俊</u> 印 委員 <u>斎本博之</u> 印 委員 <u>木瀬直樹</u> 印 委員 <u>川面基</u> 印
論文題目	鉄塩を用いた環境調和型新規環化反応の開発
審査結果の要旨	<p>近年、有機金属化学が大きく進展し、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの遷移金属や、スカンジウム等の希土類金属を用いる様々な反応が開発されている。ところがこれらの金属は我が国でほとんど産出されず、特定の国に偏在しているという大きな問題がある。一方、鉄は地球上に広く分布し、低毒性で安価という優れた特徴を有し、資源の乏しい我が国でも安心して使える金属種であるが、従来、ハロゲン化鉄(III)がルイス酸として用いられる程度であり、鉄塩は、精密有機合成用触媒としてほとんど利用されてこなかった。</p> <p>小原広之君は鉄塩に着目し、反応場を適切に設計することで、様々な新しいタイプの環化反応を進行させる触媒となりうることを明らかにした。本論文の研究成果は下記の3点に要約される。</p> <p>1) 過塩素酸鉄(III)塩/アセトニトリル触媒が、1,3ジチアン骨格を有するシクロプロパノンチオアセタール類の新規分子内環化反応を、空気雰囲気下において効率よく進行させることを明らかにした。</p> <p>2) 過塩素酸鉄(III)塩/アセトニトリル触媒系が、trans-アネトールの[2+2]型環化二量化反応を触媒することを明らかにした。特に、アルミナ担持過塩素酸鉄(III)塩を用いた場合、3 mol%の触媒量でも高い収率でtrans-アネトールの[2+2]環化二量化体が得られることを明らかにした。</p> <p>3) アルミナ担持過塩素酸鉄(III)塩/アセトニトリル触媒系が、電子豊富スチレン類とベンゾキノンの環化反応を触媒し、ジヒドロベンゾフラン骨格を持つ環化体が高い収率で得られることを明らかにした。ついで、近年、注目されている新しい溶媒であるイオン液体を反応溶媒に用いると3 mol%の触媒量で10分以下という極めて短時間で環化反応が進行することを明らかにした。また、イオン液体中では、3価鉄塩よりも、2価鉄塩である四フッ化ホウ素酸鉄(II)塩を触媒として用いた場合に特に効率よく反応が進行することを見いだした。さらに、この反応と生体触媒反応とを組み合わせることにより、環境調和型触媒プロセスを鍵とした光学活性ジヒドロベンゾフラン誘導体の新規合成法を開発した。</p> <p>上記の反応はいずれも先駆的で優れた有機合成反応であり、これらの成果は国際的学術誌5編に掲載され高く評価されている。よって、本論文は博士(工学)を授与するに値すると判定する。</p>