

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	氏名	田中 英也
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項・2 項該当		
論 文 題 目			
Studies on Theoretical Calculation-Based Boron- and Tin-Lewis Acidity and Synthesis of π -Extended Arylstannanes Based on Transmetalation between Arylstannanes and a Copper Catalyst (理論計算に基づくスズとホウ素のルイス酸性およびアリールスズと銅触媒のトランスメタル化を経る π 拡張アリールスズの合成に関する研究)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	吉田 拓人	印
審査委員	教 授	尾坂 格	印
審査委員	准教授	田中 亮	印
審査委員	准教授	中本 真晃	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、理論計算に基づくスズとホウ素のルイス酸性およびアリールスズと銅触媒のトランスメタル化を経る π 拡張アリールスズの合成に関する研究成果をまとめたものである。</p> <p>Chapter 1 では、鈴木-宮浦カップリングと右田-小杉-Stille カップリングの有用性、有機ホウ素のルイス酸性、ルイス酸性が抑制されたボロナミドの化学、ルイス酸性の計算的評価についての研究背景が述べられている。これまでに行われた研究の概況を述べるとともに、その問題点および本研究の背景・目的が明らかにされている。</p> <p>Chapter 2 では、従来確立されていなかったボロネートおよびボロナミドのルイス酸性の計算的評価手法を開発している。LUMO エネルギー (E_{LUMO})、global electrophilicity index (GEI)、fluoride ion affinity (FIA) および ammonia affinity (AA) の 4 つのスケールを用いて評価し、AA がボロネートおよびボロナミドのルイス酸性を统一的に評価できる唯一のスケールであることを示している。</p> <p>Chapter 3 では、様々なアリールトリブチルスズのルイス酸性の実験的・計算的評価を行っている。^{119}Sn NMR 化学シフトを実験的なルイス酸性の指標として用い、E_{LUMO}、GEI、FIA、AA の 4 つのスケールと関連づけることで、フッ素置換アリールおよびヘテロアリールスズにおいて、GEI と ^{119}Sn NMR 化学シフトがこれらのルイス酸性評価に利用できることを実証している。</p> <p>Chapter 4 では、アラインのアリールスタニル化を達成している。</p> <p>Chapter 5 では、アラインの無触媒フルオロスタニル化と銅触媒アリールスタニル化のワンポット反応を達成している。</p> <p>Chapter 6 では、Pd/Cu 協働触媒サイト選択的クロスカップリング反応を達成している。</p>			

ボロネート，ボロナミドおよびアリールスズは有機合成化学の中核を成し，医薬品・機能性材料合成など多岐に渡って利用されている．それらの反応性・安定性を制御するルイス酸性の計算的評価は極めて重要な課題であり，本研究ではボロネート/ボロナミドは AA，アリールスズは GEI/¹¹⁹Sn NMR 化学シフトによりルイス酸性を評価可能であることを初めて実証している．また，ルイス酸性制御により開発した新反応を用いて，ビアリアルを含む新規骨格群，セロトニントランスポーター阻害効果を有する分子群，有機 EL 用配位子の短工程合成にも成功しており，有機合成化学・薬学・材料化学等の諸分野の発展に貢献できるものとして高く評価できる．

以上，審査の結果，本論文の著者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる．

備考：審査の要旨は，1,500 字以内とする。