

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(工)甲第42号	氏名	森 康友紀
学位審査委員	主査 副査 副査	木村 正成 馬越 啓介 小野寺 玄	印 印 印
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>森康友紀氏は，2012年3月に長崎大学工学部応用化学科を卒業後，同年4月に長崎大学大学院工学研究科博士課程（5年一貫制）グリーンシステム創成科学専攻へ進学し，現在に至っている。同氏は，工学研究科博士課程（5年一貫制）に入学以降，当該課程の所定の単位を修得するとともに，金属触媒作用を利用した効率的合成反応の開発に関する研究を行い，その成果を2016年12月に主論文「不飽和炭化水素の新規活性化に伴う高効率有機合成反応の開発」として完成させ，参考論文として，学位論文の印刷公表論文3編（うち審査付き論文3編），印刷公表予定論文2編（うち審査付き論文2編），その他の論文1編（うち審査付き論文1編）を付して，博士（工学）の学位を申請した。長崎大学大学院工学研究科教授会は，2016年12月14日の定例教授会において論文内容等を検討し，本論文を受理して差し支えないものと認め，上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し，公開論文発表会を実施するとともに，最終試験を行い，論文審査および最終試験の結果を2017年2月15日の工学研究科教授会に報告した。</p> <p>本論文は，不飽和炭化水素を用いた高効率有機合成反応の開発を目的としており，特にニッケル触媒作用による不飽和炭化水素の求核活性化を経る新規有機合成反応の開発に関する研究を行ったものである。とりわけ，不飽和炭化水素のなかでも共役ジエンや，共役エンインに着目した。共役ジエンの一つであるブタジエンは工業的に入手容易であるものの，その用途は主にオリゴメリ化反応や重合反応であり，反応の適用範囲にも制限がある。それは，ブタジエン等の共役ジエンを反応活性種として制御することが難しいためである。本研究では，ニッケル触媒作用によって不飽和炭化水素を親電子剤に応じて適切に活性化し，カルボニル化合物や有機金属類との効率的かつ選択的なカップリング反応が可能になることを明らかにした。</p> <p>第1章では，共役エンインとアルデヒド及び有機亜鉛の3成分連結反応を開発した。本法では，配位子が化学選択性に影響を与えた。配位子を添加しない場合では，共役エンインのアルケン部位が求核部位として作用し，アルデヒドとのカップリング反応が進行することで，アレニルアルコールを与えた。一方，配位子を添加した場合，共役エンインのアルキン部位が求核部位として作用し，アルデヒドとのカップリング反応が進行し，ジエニルアルコールを与えた。特に，立体的に高い</p>			

配位子がジエニルアルコールを選択的に与えることが明らかとなった。これは、配位子の立体的要因がオキサニッケラサイクル中間体の安定性に影響を与えることで、化学選択性が変化したと思われる。本法はアレニルアルコールとジエニルアルコールの効率的かつ選択的合成法として有用である。共役エンインを化学選択的に求核活性化できた点は有機合成上、極めて意義が高い。

第2章では、共役ジエンを求核種として用いたアルキンと二酸化炭素及び有機亜鉛による多成分連結反応について述べている。共役ジエンは、二量化を伴いながら二酸化炭素に対して求核付加反応し、アルキン挿入および有機亜鉛との付加反応を連続的に受けた。その結果、2分子の共役ジエン、アルキン、二酸化炭素、有機亜鉛の5成分が位置及び立体選択的に付加反応し、不飽和カルボン酸を与えた。この際、共役ジエンやアルキンのオリゴメリ化などの副反応は確認されず、不飽和炭化水素が高選択的な炭素-炭素結合形成反応の炭素源として制御可能になった。更に、本法は鎖状の高級不飽和カルボン酸の新形式合成法として有用性が高い。

第3章では、共役ジエンと二酸化炭素による還元的カップリングの開発を行った。ニッケル触媒及び水素化ジイソブチルアルミニウム存在下、共役ジエンと二酸化炭素を反応させると、1分子の共役ジエンと二酸化炭素によるカップリング反応が進行した。第2章で述べたように、ニッケル触媒存在下では、共役ジエンの二量化反応を経た二酸化炭素の挿入反応が進行する。本法のような1分子の共役ジエンと二酸化炭素による炭素-炭素結合形成反応は極めて稀である。また本法は、様々な共役ジエンに適用可能であり、広い基質一般性を示した。本法は、有機金属試薬の特異な反応性を使い分けることにより、共役ジエンがブテニル骨格またはオクタジエニル骨格のアリルアニオン等価体として利用できる点で興味深い。本法は不飽和カルボン酸の新規合成法として有用であり、医薬品合成法としても期待できる。

第4章では、アルケンの求核活性化を経る二酸化炭素とトリメチルアルミニウムとの多成分連結反応を開発した。アルケンと二酸化炭素による炭素-炭素結合形成反応は不飽和カルボン酸を与えるものがほとんどであるが、本法で得られる生成物は不飽和アルコールであり、生成物が異なる。これは二酸化炭素がトリメチルアルミニウムと反応することでアセトンを与え、その後、ニッケル触媒を介して種々のアルケンとの反応が進行すると考えられている。本法は単純アルケンとケトンによる形式的なカルボニル-エン反応である。一般的に、単純アルケンとアセトンによるカルボニル-エン反応は進行しにくいのが、本触媒系を利用することで、様々な単純アルケンとケトンによるカルボニル-エン反応が展開できた。

以上のように本論文は、ニッケル触媒を用いた効率的有機合成反応の開発に関して、新規性があり、高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、森康友紀氏の研究成果が有機化学・有機金属化学の分野において極めて有益な成果を得るとともに合成化学の進歩発展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。