

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(工)甲第 41 号	氏名	平田 剛輝
学位審査委員	主査	木村 正成	印
	副査	森口 勇	印
	副査	小野寺 玄	印
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>平田剛輝氏は、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、有機金属を利用した炭素-炭素結合形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「パラジウム触媒とルイス酸による協働効果を利用した親電子的・求核的・双極的アリル化反応の開発」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）、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>現代の合成化学分野において、如何に効率良く目的生成物のみを与えることができるかという精密有機合成反応の開発が求められている。これまでに、有機金属試薬を用いた合成化学の開発において、π-アリルパラジウムを中間体として用いた様々な反応が開発されているものの、専らπ-アリルパラジウムをアリルカチオンとして活用した反応例が殆どである。また、π-アリルパラジウムの発生活は極めて限定されており、アリル酢酸エステルやハロゲン化アリル等、アリルアルコールを予め活性化誘導体へ変換しておく必要がある。本研究では、π-アリルパラジウムをアリルアルコールから直接発生させる事ができただけでなく、アリルカチオン、アリルアニオン等価体として作用させることができ、双極的アリル化反応が可能になった点が独創的である。</p> <p>第1章では、マロン酸エステルから誘導したビニルシクロプロパンをアリルアニオン種として活用した求核的アリル化反応について記述している。パラジウム(0)触媒とジエチル亜鉛共存下、ビニルシクロプロパンとアルデヒドを反応させると、ビニルシクロプロパンが開環し、π-アリルパラジウム中間体を形成する。その後引き続き、ジエチル亜鉛とトランスメタル化反応が進行することで、アリルアニオン種が形成し、アルデヒドに対する求核的アリル化反応が進行した。生成物と</p>			

して、*anti*体のホモアリルアルコールが選択的に得られたが、分子内にエステルが存在するためにラクトン化が進行し、 δ -バレロラクトンを高立体選択的に与えた。アルデヒドの代わりとしてアルドイミンを用いると、 δ -バレロラクタムが選択的に得られた。この場合は、アルデヒドとは対照的に*syn*選択的に求核的アリル化反応が進行した。

第2章では、対称ビスアリルアルコールをアリル化剤として用いる双極的アリル化反応の開発を行っている。パラジウム(0)触媒及びトリエチルホウ素共存下、2-メチレンプロパン-1,3-ジオールをニトリルと反応したところ、一方のアリルアルコールがアリルアニオン等価体として作用し、ニトリル炭素上へ求核的アリル化反応を起こした。また、もう一方のアリルアルコール部位はアリルカチオン等価体として作用した。従って、系中で形成したホモアリルアミン中間体は5-*endo-trig*環化反応により、ピロリジジン環を与えた。このように同じ反応条件でありながら、親電子的アリル化反応と求核的アリル化反応が同時に進行し、しかも基質に応じて反応制御できた現象は極めて珍しい。

第3章は、2,3-ビスメチレンブタン-1,4-ジオール誘導体を1,4-双極子として用いた複素環化合物の新規合成法の開発である。パラジウム(0)触媒及びトリエチルホウ素又はジエチル亜鉛存在下、2,3-ビスメチレンブタン-1,4-ジオール誘導体をアルドイミンと反応すると、形式的な[4+2]型の環化付加反応が進行し、3,4-ビスメチレンピペリジン環が得られた。生成物は置換アセチレンとのDiels-Alder反応を受け、イソキノリン骨格が僅か2段階で得られた。本手法は有用な含窒素複素環化合物の効率的合成法として興味深い。

第4章では、ホスフィン・ホウ素を合わせ持つ新規配位子を開発し、パラジウム触媒とホスフィン・ホウ素配位子によるアリルアルコールから π -アリルパラジウムを形成するための効率的反応の検証を行った。ホスフィンとホウ素を合わせ持つ配位子を種々作成し、親電子的アリル化反応を検討した結果、エチレン鎖をリンカーとして含み9-BBNとジフェニルホスフィンを分子内に合わせ持つホスフィン・ホウ素が極めて優れた配位子として作用し、親電子的アリル化反応を効果的に促進することが分かった。つまり従来のようにトリエチルホウ素を添加する必要はなく、パラジウム(0)触媒とホスフィン・ホウ素配位子を加えるだけで、アリルアルコールから直接的に、 π -アリルパラジウムを形成することができ、アミンやマロン酸エステルなどの求核剤と容易に親電子的アリル化を起こすことが可能になった。

以上のように本論文は、パラジウム触媒を用いた双極的アリル化反応の開発に関して、独創性があり、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、平田剛輝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、高効率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。