

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	谷口 弘樹
論文題目	Development of New Catalytic Organic Transformations Utilizing Allenes and Methylenecyclopropanes (アレンおよびメチレンシクロプロパンを用いた新規触媒的有機変換反応の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、アレンおよびメチレンシクロプロパンを活用する精密有機合成手法の確立に関するものである。特に、遷移金属触媒によるシリルボランおよびアルデヒドの位置および立体選択的付加反応の開発により、炭素-ホウ素、炭素-ケイ素、炭素-炭素結合の形成と切断を高度に制御する触媒系を実現し、有機ホウ素化合物、有機ケイ素化合物、および不飽和ケトンの新しい精密合成法を確立したことについて述べており、序章と5章からなっている。</p> <p>序章ではアレンおよびメチレンシクロプロパンに対する、遷移金属触媒を用いた付加反応に関する研究の背景、および本研究の要旨を論じている。</p> <p>第1章では、パラジウム触媒によるアレンの不斉シリルホウ素化について述べている。末端アレンに対するシリルボランの付加は、パラジウム触媒の存在下、内部側二重結合への位置選択的なボリル基とシリル基の導入を伴って進行し、新たな不斉炭素中心を有する<math>\beta</math>-ボリルアリルシランを与えることが明らかになっている。本研究においては、パラジウム触媒を用いた末端アレンの不斉シリルホウ素化に取り組み、その結果、光学活性ホスフィン配位子に有するパラジウム触媒存在下、ジフェニルメチルシリルピナコールボランと末端アレンを反応させることにより、<math>\beta</math>-ボリルアリルシランが最高 93% ee の鏡像異性体過剰率で得られることを見出している。エナンチオ選択性はアレンの置換基に影響を受け、かさ高い第二級および第三級アルキル基が置換した場合に特に高い選択性が得られることを明らかにしている。また、この反応により得られた光学活性な<math>\beta</math>-ボリルアリルシランを環状エーテルの不斉合成に応用し、その有用性を明らかにした。</p> <p>第2章では、パラジウム触媒による <i>meso</i> メチレンシクロプロパンのシリルホウ素化 C-C 切断を利用した不斉非対称化について述べている。メチレンシクロプロパンとシリルボランの反応は、パラジウム触媒の存在下、シクロプロパン環の開裂を伴って進行し、シリル基とボリル基が位置選択的に導入された 2-ボリル-4-シリル-1-ブテン誘導体を生成することが明らかとなっている。パラジウム触媒上の光学活性配位子およびシリルボランについて最適化を行うことにより、光学活性な単座リン配位子を有するパラジウム触媒存在下、ジフェニルメチルシリルピナコールボランを用いることで、2つのエナンチオトピックなプロキシマル炭素-炭素結合のうち一方が選択的に切断され、2-ボリル-4-シリル-1-ブテン誘導体が最高 91% の鏡像異性体過剰率で得られることを見出している。また、生成物のアルケニルボラン部位の酸化による光学活性な<math>\beta</math>-シリルケトンの合成、および一炭素増炭反応によるアリルボランへの変換を経由する光学活性ホモアリル型アルコールのジアステレオ選択的合成を行い、不斉合成への応用を検討している。</p> <p>第3章では、ラセミ体の 1-アルキル-2-メチレンシクロプロパンに対する速度論的光学分割を伴ったシリルホウ素化 C-C 切断について述べている。光学活性なホスホルアミダイトを配位子に有するパラジウム触媒の存在下、ラセミ体の 1-アルキル-2-メチレンシクロプロパンとジフェニルメチルシリルピナコールボランを反応させることにより、速度論的光学分割を伴うシリルホウ素化 C-C 切断が進行し、置換基の無い側の結合の切断を経るアルケニルボランが最高 92% の鏡像異性体過剰率で得られることを見出している。反応の詳細な検討により、反応性の低いエナンチオマーが構造異性体に選択的に変換されるパラレル速度論的光学分割により、主生成物のエナンチオマー過剰率の相乗的な向上が実現されていることを明らかにしている。</p>			

氏名	谷口 弘樹
----	-------

第4章では、白金触媒による1-アルキル-2-メチレンシクロプロパンの位置選択的シリルホウ素化C-C切断について述べている。第3章で報告された、パラジウム触媒を用いる1-アルキル-2-メチレンシクロプロパンのシリルホウ素化C-C切断においては、二重結合に隣接する2つの炭素-炭素結合それぞれの切断を伴って反応が進行するため、2種の構造異性体混合物が生成する点で課題があった。本研究においては、位置選択的シリルホウ素化C-C切断の実現を目指して検討を行い、白金触媒の存在下、立体障害のない結合の選択的切断を伴ってシリルホウ素化が進行することを見出している。さらにケイ素上にイソプロピル基を有するかさ高いジフェニルイソプロピルシリルピナコールボランを用いることで、2-ボリル-4-シリル-1-ブテン誘導体が高収率で得られることを明らかとしている。また、生成物を鈴木-宮浦カップリングに適用することにより、高い収率でスチレン誘導体に導くことに成功している。

第5章では、ニッケル触媒によるメチレンシクロプロパンの開環ヒドロアシル化について述べている。トリ-*n*-ブチルホスフィン配位子を有するニッケル触媒存在下、アルデヒドとメチレンシクロプロパンを反応させることにより、メチレンシクロプロパンのシクロプロパン環の二重結合に隣接する炭素-炭素結合の立体特異的切断を伴ってヒドロアシル化が位置選択的に進行し、 $\gamma$ ,  $\delta$ -不飽和ケトンが高ジアステレオ選択的に生成することを見出している。本反応は様々な官能基を有する芳香族アルデヒドおよび立体障害の小さい脂肪族アルデヒドに適用可能であり、対応する $\gamma$ ,  $\delta$ -不飽和ケトンを高い収率で与えることを明らかにした。また、様々な置換様式のメチレンシクロプロパンを反応に用いることが出来ることが明らかとなり、従来の手法では合成困難な3,3,4,4-テトラメチル-1-ブテン-5-オンの合成にも成功している。

(続紙 2)

氏名

谷口 弘樹

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、アレンおよびメチレンシクロプロパンを活用する精密有機合成手法の確立に関するものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1) 末端アレンの不斉シリルホウ素化において、高いエナンチオ選択性を達成するパラジウム触媒を開発した。また、この反応で得られる光学活性 $\beta$ -ボリルアルシルランを不斉合成に応用し、その有用性を明らかにしている。

2) *meso*-メチレンシクロプロパンのシリルホウ素化 C-C 切断による不斉非対称化に取り組み、2-ボリル-4-シリル-1-アルケンを高エナンチオ選択的に与えるパラジウム触媒系を確立した。また、この生成物を活用するホモアルシルアルコールのジアステレオ選択的合成について明らかにしている。

3) ラセミ体の 1-アルキル-2-メチレンシクロプロパンに対し、効率のよい速度論的光学分割を伴ったシリルホウ素化 C-C 切断反応を実現するパラジウム触媒系の開発に成功している。また、詳細な検討により、反応性の低いエナンチオマーが構造異性体を選択的に変換されるパラレル速度論的光学分割により、主生成物のエナンチオマー過剰率の相乗的な向上が達成されていることを明らかにしている。

4) 白金触媒を用いることにより、1-アルキル-2-メチレンシクロプロパンのシリルホウ素化 C-C 切断反応が、高位置選択的に進行することを明らかにした。さらにケイ素上にイソプロピル基を有するかさ高いシリルボランを用いることで、2-ボリル-4-シリル-1-ブテン誘導体が高収率で得られることを明らかにしている。

5) ニッケル触媒存在下、メチレンシクロプロパンの分子間ヒドロアシル化がシクロプロパン環の立体特異的な開裂を伴って進行することを見出し、立体選択的 $\gamma$ ,  $\delta$ -不飽和ケトンの新合成法を確立した。

以上本論文は、アレンおよびメチレンシクロプロパンへの触媒的付加反応に基づく精密有機合成手法の開発に成功したものであり、特にシリルボランのエナンチオ選択的付加により、光学活性多価合成素子の調製法を確立したことは学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。