

京都大学	博士（工学）	氏名	清水 洋
論文題目	Development of New Synthetic Reactions Using Rhodium Catalysts and Organoboronic Acid Derivatives (ロジウム触媒と有機ボロン酸誘導体を用いた新規合成反応の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、取り扱いが容易で入手も容易な有機ボロン酸を基質として用い、ロジウム触媒の存在下で進行する有用な新規合成反応を開発することを目標として行った研究の成果についてまとめたものであり、序章と全5章の本章からなっている。まず、序章で本論文の背景および成果の要旨について述べた後に、本章にて実際の検討結果を論じている。</p> <p>第1章から第4章では、有機ロジウム(I)種の反応性に着目した新規合成反応の開発について記述している。</p> <p>近年、ロジウム(I)触媒による有機ボロン酸の不飽和官能基に対する付加反応は、有用な炭素-炭素結合生成反応として注目を集めている。これらの反応は、ロジウム(I)錯体と有機ボロン酸との金属交換により有機ロジウム(I)種が発生し、続いてこれが不飽和官能基へ1,2-付加することにより進行している。本研究では、パラジウムなど他の遷移金属や有機典型金属とは異なる有機ロジウム種特有の反応性を見出し、ロジウム触媒に特徴的かつ有用な反応を開発することを目的として、シアノギ酸エステル、アレニルアルコールなど複数の不飽和官能基を有する基質に対する有機ボロン酸の付加反応について検討した。</p> <p>第1章では、ロジウム触媒によるアリールボロン酸のシアノギ酸エステルへの付加反応について論じている。シアノギ酸エステルは、エステル基とシアノ基のそれぞれの電子求引性によりお互いの求電子性が高められた2つの反応点をもつ。ロジウム(I)触媒とホウ酸の存在下でアリールボロン酸をシアノギ酸エステルに作用させたところ、<math>\alpha</math>-ケトエステルが高収率で得られた。本反応では、活性中間体であるアリールロジウム種がシアノギ酸エステルのシアノ基を選択的に求核攻撃して<math>\alpha</math>-イミノエステル体を与え、次にこれが加水分解されて<math>\alpha</math>-ケトエステルが生成している。この結果は、アリールグリニヤール反応剤がシアノギ酸エステルのエステル基を選択的に求核攻撃してアリールエステルを与えるのとは対照的な結果であり、機構的観点からも興味深い。</p> <p>第2章では、第1章で述べた知見を利用したイソインドール骨格の新しい構築手法について論じている。オルト-ボリルベンザルアセトン誘導体を基質として用いることにより、シアノギ酸エステルのシアノ基への選択的付加により生成したイミンの分子内閉環を誘起し、シアノギ酸エステル由来の窒素原子を失うことなくイソインドール骨格を構築することに成功した。こうして得られたイソインドールは、その興味深い光物理的性質のため最近材料科学の分野で注目されている化合物群であり、材料分野への応用に期待がもたれる。</p> <p>第3章では、カルボン酸によって誘起される2-アルキニルベンゾイルシアニドの3-アシル-2-アシルアミノインデノン体への閉環反応について論じている。ロジウム触媒を用いた有機ボロン酸の2-アルキニルベンゾイルシアニドへの付加反応について検討していたところ、カルボン酸の存在下で同基質を加熱することにより、形式的にアルキン炭素</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	清水 洋
<p>がシアノ炭素を分子内求核攻撃して、3-アシル-2-アシルアミノインデノン体へ閉環することを見出した。まず、分子内エン反応により 2-アルキニルベンゾイルシアニドがプロパルギル位の水素をシアノ窒素上へ移動させながら環状アレン中間体となり、続いてカルボン酸のアレン部分への付加、アシル基の転移を経て生成物を与えたものと思われる。本反応は、ロジウム触媒や有機ボロン酸を使用しておらず、アルキン炭素が分子内のシアノ基炭素へ直接結合している点で興味深い。</p> <p>第 4 章では、ロジウム触媒によるアリールボロン酸のアレニルアルコールへの付加反応について論じている。アレニルアルコールは、sp-炭素で連結された反応性に富む 2 種類の二重結合と、ロジウムに配位可能な水酸基を有する。ロジウム(I)触媒の存在下でアリールボロン酸を置換アレニルアルコールに作用させると、3-位にアリール基が導入された 1,3-ジエンが(Z)体選択的に良好な収率で得られた。上述の(Z)-選択性を考慮すると、本反応は次のように進行していると考えられる。すなわち、活性中間体であるアリールロジウム種が 2 つの二重結合のうちのフェニル置換二重結合に選択的に 1,2-付加すると同時に、分子内の水酸基がロジウムに配位することによって 6 員環状ロジウム錯体を形成する。この中間体に対して 2 種類のいす型立体配座を考えることができる。この内、アレニルアルコールのアリール基が疑エクアトリアルに位置する立体配座から <math>\delta</math>-酸素脱離が進行することにより(Z)-選択性が発現すると考えられる。同じ原料を用いたパラジウム(0)触媒反応では(E)体の 1,3-ジエンが選択的に得られるのに対し、本反応では逆の立体選択性が発現しており、合成反応的にも機構的にも興味深い。</p> <p>第 5 章では、カチオン性ロジウム(I)触媒による二重結合の位置異性化を利用した 1-アルケニルボロン酸誘導体を用いるアルデヒドのアリル化反応について論じている。2-アルケニルボロン酸誘導体(アリルボロン酸誘導体)とアルデヒドの反応は、ホウ素の <math>\gamma</math>-位で選択的に反応が起こり、かつ <math>\gamma</math>-置換アリルボロン酸誘導体の炭素-炭素二重結合の立体により生成物の立体化学の制御も可能な優れたホモアリルアルコール合成法である。しかし、<math>\gamma</math>-置換アリルボロン酸誘導体を立体選択的に合成する従来の手法には、官能基許容性やアリルボロン酸誘導体の加水分解性などの点で問題があり、これらの問題を克服する新しい手法の開発が望まれていた。本章では、ロジウム錯体が二重結合の位置異性化を促進することに着目し、1-アルケニルボロン酸誘導体をアリルボロン酸誘導体へ異性化させながら系内で直接アルデヒドのアリル化反応に使用する方法の開発について検討した。その結果、カチオン性ロジウム(I)触媒の存在下で、<math>\gamma</math>-置換 1-アルケニルボロン酸ピナコールエステルをアルデヒドに作用させると、アンチホモアリルアルコールが高収率かつ高立体選択的に得られた。1-アルケニルボロン酸ピナコールエステルは、末端アルキンのヒドロホウ素化によって 1 段階で容易に合成でき、さらに一般に安定で取り扱いやすいため、本反応は合成的に極めて有用である。</p>			

氏名	清水 洋
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、取り扱いが容易で、かつ入手も容易な有機ボロン酸を基質として用い、ロジウム触媒の存在下で進行する有用な新規合成反応を開発することを目標として行った研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

第1章 ロジウム(I)触媒によるアリールボロン酸とシアノギ酸エステルから $\alpha$ -ケトエステルを簡便に合成する反応を開発した。本反応では、活性中間体であるアリールロジウム種がシアノギ酸エステルのシアノ基を選択的に求核攻撃している。この結果は、アリールグリニヤール反応剤がシアノギ酸エステルのエステル基を選択的に求核攻撃するのとは対照的な結果であり、機構的観点からも興味深い。

第2章 第1章で述べた知見を利用し、イソインドール骨格の新しい構築手法を論じている。オルト-ボリルベンザルアセトン誘導体を基質として用いることにより、シアノギ酸エステルのシアノ基への選択的付加により生成したイミンの分子内閉環を誘起し、シアノギ酸エステル由来の窒素原子を失うことなくイソインドール骨格を構築することに成功した。こうして得られたイソインドールは、その興味深い光物理的性質のため最近材料科学の分野で注目されている化合物群であり、材料分野への応用に期待がもたれる。

第3章 カルボン酸によって誘起される2-アルキニルベンゾイルシアニドの3-アシル-2-アシルアミノインデノン体への新規閉環反応について論じている。ロジウム触媒を用いた有機ボロン酸の同基質への付加反応についての検討中に見出した反応であり、アルキン炭素が分子内のシアノ基の炭素へ直接結合している点で興味深い。

第4章 ロジウム触媒の存在下でアリールボロン酸を置換アレニルアルコールに作用させると、3-位にアリール基が導入された1,3-ジエンが(Z)体選択的に得られることを見出した。同じ原料を用いたパラジウム(0)触媒反応では対応する1,3-ジエンが(E)体選択的に得られるのに対し逆の立体選択性が発現しており、本反応は合成反応的にも機構的にも興味深い。

第5章 1-アルケニルボロン酸誘導体を用いるアルデヒドのアリル化反応を開発した。1-アルケニルボロン酸ピナコールエステルをアルデヒドに作用させるとアンチホモアリルアルコールが立体選択的に得られる。本反応は、末端アルキンのヒドロホウ素化によって1段階で調製できる1-アルケニルボロン酸誘導体を用いて、ホモアリルアルコールを立体選択的に合成する手法として合成的に極めて有用である。

以上、本論文は、有機ボロン酸を基質とした、ロジウム触媒存在下で進行する新規合成反応開発について記述されており、ここで得られた研究成果は学術上、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23年11月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。