

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	永本 翠
論文題目	Iridium-Catalyzed Atom Economical Transformations of Unsaturated Hydrocarbons (イリジウム触媒による不飽和炭化水素のアトムエコノミー型変換反応)		
(論文内容の要旨)			
<p>遷移金属触媒を用いた不飽和炭化水素の変換反応は有機合成における重要な研究領域の一つである。また近年、省資源や環境問題への配慮から高い収率や選択性だけでなく、高い原子効率を実現する反応の開発が求められている。申請者は、イリジウム触媒を用いた不飽和結合の高原子効率的変換反応、特にX-H結合(X = C, O, N)の不飽和結合への付加を利用した官能基化反応の開発に取り組んだ。その結果、芳香族C-H結合活性化を経る不斉[3 + 2]環化反応、共役ジエンのヒドロアリール化反応、アルケニルカルボン酸及びアルケニルアミドの分子内不斉環化反応の開発に成功した。</p> <p>申請者は、イリジウム/キラルジエン錯体を用い、環状N-アシルケチミンと1,3-ジエンの不斉[3 + 2]環化反応を開発した。また、1,3-ジエンだけでなく1,3-エンインがN-アシルケチミンと不斉[3 + 2]環化反応を起こすことを見つけた。エンイン上に適切な置換基を導入することで、目的の環化体が高い位置及び立体選択性で得られた。</p> <p>申請者は、N-アシルケチミンがカチオン性イリジウム触媒存在下でアルキンと反応し、オルト位アルケニル化/分子内環化の二段階を経てインデン誘導体を与えることを見つけた。キラルリン配位子を用いると、アリール基に置換基を有するケチミンの環化反応が高エナンチオ選択的に進行した。さらに、ブレンステッド酸を添加することでエナンチオ選択性が完全に逆転することを明らかにした。</p> <p>共役ジエンのヒドロアリール化反応はアルケニル基を有する分岐型付加体を与えるため有用であるが、芳香族 C-H 結合活性化を経る反応は限られており基質一般性の向上が望まれる。申請者は、イリジウム触媒を用いたベンズアミド誘導体による共役ジエンのヒドロアリール化反応を開発した。反応系中から単離した π-アリルイリジウム(III)錯体の反応性について調べた結果、π-アリル錯体からの還元的脱離がベンズアミド誘導体によって促進されることを示唆する結果を得た。</p> <p>申請者は、アルケニルカルボン酸及びアルケニルアミドの分子内不斉環化反応の開発にも取り組んだ。単純アルケンへのヘテロ原子求核剤の付加反応は、炭素骨格に様々な官能基を直接導入できる有用な反応だが、温和な反応条件の開発や基質適用範囲の拡大が課題であり、不斉反応も発展途上である。申請者は、イリジウム/キラルリン錯体がアルケニルカルボン酸の分子内環化反応に有効であり、アミド溶媒を用いると高エナンチオ選択的に反応が進行することを見つけた。本反応ではカルボン酸の酸化的付加によるヒドリドイリジウム(III)種を中間体として含む機構が想定され、量論反応においてヒドリドイリジウム種の生成が確認されている。一方、アルケニルアミドの環化反応にはイリジウム/ジエン錯体が有効であり、触媒量のアミン存在下、トルエン溶媒中で効率よく反応が進行し対応する γ-ラクタムを高いエナンチオ選択性で与えた。付加の立体化学から、反応はイリジウムによって活性化されたアルケン部位へのアミドの求核攻撃を含むことが示唆された。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、カチオン性イリジウム/キラルジエン触媒を用いたC-H結合活性化を経る環状*N*-アシルケチミンと1,3-ジエンの不斉[3 + 2]環化反応を開発した。本反応を用いると、高いエナンチオ選択性でインダン誘導体が得られることから、本反応は合成上有用な反応であると言える。また、環化反応の適用範囲を1,3-ジエンから1,3-エンインへと拡張し、高いエナンチオ選択性で環化体を得ることに成功している。

申請者は、環状*N*-アシルケチミンとアルキンの[3 + 2]環化反応を開発し、その反応機構について明らかにすると共に、キラルリン配位子を用いた不斉反応を達成している。また、ブレンステッド酸の添加によってエナンチオ選択性が完全に逆転する珍しい現象を見つけており、本反応は単一の不斉触媒から両エナンチオマーをそれぞれ選択的に合成できる有用な反応である。

申請者は、ベンズアミド誘導体による共役ジエンの位置選択的なヒドロアリアル化反応を開発している。反応系中から π -アリル錯体を単離し、その反応性について検討しており、 π -アリル錯体から付加生成物を与える還元的脱離が基質であるベンズアミド誘導体によって促進されることを明らかにしている。

申請者は、イリジウム/キラルリン錯体を用いたアルケニルカルボン酸の分子内不斉環化反応を開発した。単純アルケンへのヘテロ原子求核剤の不斉付加反応は発展途上であり、報告例は少ない。本反応では、アミド溶媒を用いることでエナンチオ選択性が大幅に向上している。量論反応において、カルボン酸の酸化的付加によって生じるヒドリドイリジウム(III)種が観測されており、これを中間体として含む反応機構が想定されている。

アルケニルカルボン酸の不斉環化反応に加えて、アミドを用いる類似の環化反応も開発している。イリジウム/キラルジエン錯体及び触媒量のアミン存在下、*N*-スルホニルアルケニルアミドの不斉環化反応が進行し対応する γ -ラクタムを高いエナンチオ選択性で与えている。付加の立体化学から、本反応はイリジウムへの配位によって活性化されたアルケン部位に対するアミドの求核攻撃を含むことが示唆されている。

以上のように、申請者はイリジウム触媒を用いた不飽和炭化水素のアトムエコノミー型変換反応についての研究を行い、環状*N*-アシルケチミンと1,3-ジエン及び1,3-エンインの不斉[3 + 2]環化反応、環状*N*-アシルケチミンとアルキンの不斉[3 + 2]環化反応、共役ジエンの位置選択的なヒドロアリアル化反応、アルケニルカルボン酸及び*N*-スルホニルアルケニルアミドの分子内不斉環化反応の開発に成功した。また、これらの反応はいずれも高い原子効率および選択性を実現しており、優れた反応であると言える。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月16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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降