

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	林 沙悠梨
論文題目	Studies on New Synthetic Reactions of Unsaturated Alcohols and Amines with Aryl Halides under Palladium Catalysis		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、パラジウム触媒と塩基存在下、ハロゲン化アリールと不飽和アルコール、ならびにハロゲン化アリールと不飽和アミンから生じるアリール (アルコキシ (もしくはアミノ)) パラジウムを鍵中間体とした新規有機合成反応についてまとめたものである。パラジウム前駆体や配位子を適切に選択することで、これまでにない新形式の反応をいくつか見いだした。緒論を含めて六章より成っている。</p> <p>第一章では、第三級ホモアリールアルコールの金属アルコキシドからのレトロアリル化を利用して、ハロゲン化アリールの位置および立体特異的アリル化反応について述べている。触媒量の酢酸パラジウムとトリ (<i>p</i>-トリル) ホスフィン、炭酸セシウム存在下、ハロゲン化アリールと第三級ホモアリールアルコールを作用させると、対応するアリル化体が収率よく得られる。アリル位にメチル基が置換したホモアリールアルコールでは直鎖状の生成物が、一方二重結合の先にメチル基を有する <i>Z</i>体のホモアリールアルコールでは分岐型のものが位置選択的に得られた。また、アリル位にメチル基を有するホモアリールアルコールのジアステレオマーをそれぞれ1-ブロモナフタレンと反応させたところ、トレオ体からは <i>E</i>体の、エリトロ体からは <i>Z</i>体のクロチルナフタレンが高い立体選択性で得られた。このように出発物質であるホモアリールアルコールを使い分けることで、様々なアリルベンゼン誘導体を位置および立体特異的に合成することができた。</p> <p>第二章では、シリル基が置換したホモアリールアルコールからハロゲン化アリールへのアリル基移動反応によるアリール置換アルケニルシランの高選択的合成について述べている。アリル位にシリル基が置換したホモアリールアルコールからは、2-アリール-1-アルケニルシランが、一方オレフィンの末端にシリル基を有する <i>Z</i>体のホモアリールアルコールからは1-アリール2-アルケニルシランが、それぞれ位置選択的に得られた。本反応においてはヒドロキシ基の根本に異なる置換基が置換していなくても、<i>E</i>選択的に反応が進行するのが大きな特徴である。さらに、アリル位に不斉点を有する光学活性なホモアリールアルコールを用いて反応を行うと、不斉転写が起こり、対応する光学活性な α-アリールクロチルシランが得られることも明らかにしている。</p> <p>第三章ではパラジウム触媒存在下、第三級ホモプロパルギルアルコールのレトロプロパルギル化反応を利用した、ハロゲン化アリールのアレニル化反応を見いだした。第一章、第二章で開発したレトロアリル化をレトロプロパルギルかに拡張することで、様々な置換基を有する第三級ホモプロパルギルアルコールからアレニルパラジウムを発生させることができ、これをハロゲン化アリールと反応させることで、<i>gem</i>-二、三、四置換の</p>			

氏名	林 沙悠梨
----	-------

アリールアレンを位置選択的に合成することができた。

第四章では、パラジウム触媒を用いた、第三級アリールアルコールとハロゲン化アリールの反応によるエポキシドの合成について述べている。嵩高い配位子であるピアリールホスフィン配位子、もしくはXantphosを用いることにより、反応中間体であるアリール（アルコキシ）パラジウムからオキシパラデーション、続くカップリング反応が進行し、アリールメチル化されたエポキシドが得られることを明らかにした。また、ヒドロキシ基根本に異なる置換基を持つ第三級アリールアルコールからは、ジアステレオ選択的な環化反応が進行し、その選択性は置換基の大きさに依存することを明らかにした。

第五章では、パラジウム触媒存在下、*N*-アリールアリルアミンとハロゲン化アリールの反応によるアジリジンの合成について述べている。第四章のカルボエーテル化反応をカルボアミノ化反応に展開することにより、新たなアジリジンの合成法を開発することができた。本反応においては、反応機構が第四章のそれと類似する一方で、ジアステレオ選択的反応では立体化学の差異が顕著に見られた。さらに、本反応が *syn*-アミノパラデーションを経由していることをD化ラベルしたアリルアミンを用いた実験により証明した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、パラジウム触媒によるハロゲン化アリールと不飽和アルコール、ならびにハロゲン化アリールと不飽和アミンを用いた新規合成反応に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. パラジウム触媒による第三級ホモアリールアルコールのレトロアリル化を利用したハロゲン化アリールの位置および立体特異的アリル化反応を開発した。レトロアリル化が六員環いす型を経由することを利用して、第三級ホモアリールアルコールから望みの立体を有する σ -パラジウムを調製し、これをクロスカップリング反応へ利用できることを明らかにした。
2. パラジウム触媒存在下、シリル基が置換したホモアリールアルコールからハロゲン化アリールへのアリル基移動反応によるアリール置換アルケニルシランの高選択的合成に成功した。また、アリル位に不斉点を有する光学活性なホモアリールアルコールを用いることで、不斉転写が起り、対応する α -アリールクロシルシランが得られることも見いだした。
3. パラジウム触媒存在下、第三級ホモプロパルギルアルコールのレトロプロパルギル化反応を利用した、ハロゲン化アリールのアレニル化反応を見いだした。この手法を用いることで、gem-二、三、四置換のアリールアレンが位置選択的に合成することができた。
4. パラジウム触媒を用いた、第三級アリールアルコールとハロゲン化アリールを作用させると環化反応に続くアリール化反応が進行し、アリールメチル化された多置換エポキシドが得られることを明らかにした。
5. パラジウム触媒存在下、*N*-アリールアリルアミンとハロゲン化アリールの反応により対応するアリールメチル化されたアジリジンが得られることを見いだした。さらに、本反応が*syn*-アミノパラデーションを経由していることをD化ラベル実験により証明した。

以上のように本論文はパラジウム触媒による不飽和アルコールならびにアミンとハロゲン化アリールを用いた新規合成反応の開発についての成果をまとめたものであり、学術上、實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た。また、平成 22 年 1 月 22 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。