

氏 名	八 谷 秀 孝 やた がい ひで たか
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 690 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Organic Synthesis via Organoboranes; Stereoselective Synthesis of Olefinic Derivatives (有機ホウ素化合物を用いる合成反応：立体選択的オレフィン誘導体の合成)

論文調査委員 (主 査) 教授 丸山和博 教授 加治有恒 教授 岡 信三郎

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の研究は、アセチレン化合物とボラン誘導体から容易に作ることの出来るアルケニルボラン化合物を、さまざまなオレフィンに立体撰択的に誘導するべく、カップリング反応を行わせることを試みた研究である。論文では、まず、アセチレンにクロロボランを作用させ、得られたアルケニルホウ素化合物にアルキル銅を加えて反応させ、アルケニル残基を立体特異的に縮合させることに成功している。アルケニル残基の二量化反応は0℃で行うことができるが、一方この反応を-30℃で行い、その反応系に更にハロゲン化アリルを加えると、アルケニル残基の二量化は起らず、アルケニル基とアリル基とが結合した1,3-ジエンが効率よく、かなりの位置選択性を以って生成することを見出している。

ついで、アセチレン化合物とアルケニル-9-ボラシクロ [3.3.1] ノナンの付加生成物は、ホウ素原子に直接結合するアルキル基の立体的特異性のために、ハロゲン化アリルとの反応に於いて、一層位置選択性が高まり、 γ -一位で結合した生成物が約80%の収率で生成することを見出している。各種の末端アセチレンを用いて同様の反応を行った結果では、ハロゲン化アリルとの縮合反応に於いて平均82%程度の γ -一位結合生成物が申請者の用いた条件下で得られることがわかっている。

論文の後半では、アセチレン化合物とボラン誘導体から得られたアルケニルボランのホウ素原子を脱離させ炭素原子に代える試みを行い、アミンと酢酸パラジウムを触媒として用いることによってこの試みを成功に導いている。但し、この反応は末端アセチレンを出発原料とした場合にのみ効率よく進行し、ホウ素原子上のアルキル基が分子内転位して立体選択的なアルキル化オレフィンの生成が起ることが明らかになった。他方、内部アセチレンを出発原料として上記の反応を行うと、全く反応は進行せず、炭素-ホウ素結合の間にパラジウムの原子が挿入されたホウ素パラジウム錯体が生成し、この錯体は水素供与性の溶媒の中では水素原子を引き抜き、アルケンを生成することを見出している。

さらに申請者は上記の反応で、ホウ素-パラジウム錯体の生成が見られることから、この系にハロゲン化アリルを加えることによってアルケニル残基をアリル化することを試みて、かなりの位置選択性を以

て、アルケニル残基を立体選択的にアリル化できる手段の開発に成功している。この反応は触媒量のパラジウムを用いることによって進行するのでパラジウム金属の循環機構を考えて、これを説明している。

論文審査の結果の要旨

自然界に見出される有機化合物のうち、生理活性を持つ化合物は、位置選択的かつ立体特異的に不飽和結合をもつものが多い。その例は、カロチノイド、ホルモン、それに最近急速に進歩、発展しつつある昆虫フェロモンの分野にあまねく見出すことができる。

したがって、位置選択的、かつ立体特異的な炭素-炭素結合反応を開発していくことは有機化学の重要な課題である。申請者の研究は、この線に沿って行われた研究である。

まず、申請者はアセチレン化合物がボラン誘導体を立体特異的に付加することに注目し、さらに、こうして生成したアルケニルホウ素化合物がアルキル銅存在下に二量化反応を行うこと、この反応は高い位置選択性と立体特異性をもって進行することを見出し、1, 3-ジエンの立体特異的一般合成法を開発したことは注目に値する。さらに、上記の反応を、一層緩和な条件下に行い、中間に銅錯体の生成を得て、ハロゲン化アリルを添加することによって、アルケニル残基とアリル残基とを位置選択的、かつ立体特異的にカップリング反応させ得ることを明らかにしている。反応はアリル基に対して γ -結合生成反応が優勢に進み、その選択性は85%程度である。申請者は、アルケニルホウ素化合物とハロゲン化アリルとのカップリング反応を、さらに位置選択性を高めるべく、ボラン化合物として9-ボラシクロ [3.3.1] ノナンを用いているが、これによって、平均10%程度の γ -結合形成の選択性が高められた。これは、純粋な1, 4-ジエンの合成に一般的合成手段の一つを加えたものとして評価できるものである。

さらに申請者は、アルケニルボランにパラジウム化合物を作用させて、反応中間にパラジウム・ホウ素錯体を作り、この特性を利用して、位置選択的、立体特異的オレフィンの合成手段を開発することを試み、末端アセチレンから生成するアルケニルジアキルボランから分子内転位反応を経て、立体特異的にアルキル化されたE-オレフィンが生成することを見出している。この反応にはアミンの共存が必要であるが、このアミンはパラジウム原子に配位して、アルキル基の分子内転位を助長することを明らかにしている。他方、内部アセチレンから得られるアルケニルボランでは、上述の反応条件下に於いては反応は進行せず、水素供与性の高い溶媒中ではホウ素原子が脱離し、水素化されることを見出している。しかしながら、この反応の反応中間体はハロゲン化アリルによって、炭素-炭素の結合を生成し、1, 4-ジエンの位置選択的、かつ立体特異的合成法に展開できることを見出したことは申請者の深い洞察力と根拠とを立証するものとして高く評価できる。

以上、要するに申請者の研究は、オレフィンの位置選択的、立体特異的炭素鎖の伸長手段を開発したもので、有機化学とくに有機合成の分野の発展に貢献するところが大きい。また学術試問の結果、博士課程を経たものと同等の広い知識と能力をもつことを認めた。

よって、申請者の論文は理学博士の称号に値するものと判定した。