

氏名	上村 稔
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2891号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Studies on Pentamethylcyclopentadiene in Organic Synthesis (ペンタメチルシクロペンタジエンの有機合成への利用に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 大寫幸一郎 教授 檜山爲次郎 教授 松原誠二郎

論文内容の要旨

本論文では、ペンタメチルシクロペンタジエン (C_5Me_5H , Cp^*H) の有機合成の反応剤としての利用の検討を行っており、1) 炭素- Cp^* 結合開裂を鍵とする変換反応、2) Cp^* 部位を有する配位子 $Cp^*CH_2PPh_2$ の合成とその合成的利用、3) リチウムペンタメチルシクロペンタジエニド (Cp^*Li) の塩基としての利用について成果をあげている。本論文は緒論を含めて六章よりなっている。

第一章では、 Cp^*Li のアルデヒドに対する求核付加および付加体の炭素-炭素結合開裂による元のアルデヒドへの変換について述べている。芳香族アルデヒドに対して Cp^*Li を作用させると、対応するアルコールが得られる。このアルコールは、触媒量のトリクロロ酢酸を作用させることで炭素- Cp^* 結合が開裂し、元のアルデヒドと Cp^*H へ戻ることを明らかにしている。同様の開裂反応は、アルコールをトルエン溶媒中加熱還流することでも進行することを見いだしている。また、本反応系をアルデヒドの新しい保護基として利用することに成功している。脂肪族アルデヒドに対し Cp^*Li を作用させると、アルドール反応に由来する副生成物が生じるが、塩化ジメチルアルミニウム共存下に Cp^*Li を作用させることで、対応するアルコールが得られることを見いだしている。得られたアルコールは、酸や熱に対して安定であり炭素- Cp^* 結合は開裂しないが、触媒量の2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (DDQ) を作用させることで、元のアルデヒドと Cp^*H が得られることを明らかにしている。

第二章では、炭素-ペンタメチルシクロペンタジエニル結合生成と開裂を用いた、(E)-桂皮酸エステルの立体反転を伴う三工程 α -アシル化について言及している。塩化ジエチルアルミニウム共存下、 Cp^*Li を α, β -不飽和エステルに作用させたところ、 Cp^* が1,4-付加することを明らかにしている。また、得られた1,4-付加体の α 位をアシル化した後に、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン (DBU) を用い Cp^* 基を脱離させることで、不飽和ジカルボニル化合物を立体選択的に得ることに成功している。

第三章では、炭素-ペンタメチルシクロペンタジエニル結合生成と開裂を用いた、酸塩化物からの β, γ -不飽和ケトンの合成について説明している。酸塩化物と Cp^*Li から容易に調製されるペンタメチルシクロペンタジエニルケトン ($RCOCp^*$) に対してアリルアルミニウム反応剤を作用させると、アリル基が一つ導入された第三級アルコールが得られる。得られた粗生成物から Cp^* 基を脱離させることで、 β, γ -不飽和ケトンを合成することに成功している。

第四章では、 $Cp^*CH_2PPh_2$ の合成およびニッケル触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリールグリニャール反応剤との交差カップリング反応の配位子としての利用について記している。 $Cp^*CH_2PPh_2$ は、ジヨードメタンに対し Cp^*Li とリチウムジフェニルホスフィド ($LiPPh_2$) を作用させることで容易に合成することができる。このホスフィン化合物の合成的利用として、触媒量の塩化ニッケルと $Cp^*CH_2PPh_2$ 存在下、第一級臭化アルキルあるいは第一級ヨウ化アルキルとアリールグリニャール反応剤との交差カップリング反応に成功している。

第五章では、 Cp^*Li の塩基としての性質を活かした、パラジウム触媒を用いたアリール-Xまたはアルケニル-X ($X=I,$

Br, OTf, ONf) と末端アセチレンとの交差カップリング反応への応用についてまとめている。触媒量の酢酸パラジウム存在下、ハロゲン化アリール、末端アセチレン、そしてCp*Liの混合物を加熱還流すると交差カップリング反応が進行し、対応するアルキニル化体が得られることを明らかにしている。これまでに、パラジウム触媒を用いたハロゲン化アリールと様々なアルキニル金属反応剤との交差カップリング反応が報告されているが、リチウムアセチリドを用いた交差カップリング反応は例がない。過剰量のリチウムアセチリドとパラジウム触媒との反応によりアート錯体が形成され、触媒活性を失わせてしまうためである。本反応では、加熱還流条件下Cp*Liと末端アセチレンとの反応によって徐々にリチウムアセチリドが発生しているため、パラダートが形成せずに反応が進行していると考えている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ペンタメチルシクロペンタジエンの有機合成への利用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. リチウムペンタメチルシクロペンタジエニド (Cp*Li) がアルデヒドに付加し、対応するアルコールを与えることを明らかにしている。またこのアルコールは、熱や酸あるいは触媒量のDDQを作用させることで元のアルデヒドとペンタメチルシクロペンタジエン (Cp*H) へ変換できることを見いだしている。併せて、本反応系を用いたアルデヒドの新しい保護基としての利用に成功している。
2. Cp*Liが塩化ジエチルアルミニウム存在下 α, β -不飽和エステルへ1,4-付加することを明らかにしている。またこの1,4-付加体の α 位のアシル化、続くCp*基の脱離反応を利用した、ジカルボニル化合物の立体選択的合成に成功している。
3. 酸塩化物とCp*Liから容易に調製できるCp*ケトン (RCOCp*) に対してアリル基を導入した後に、熱や酸によってCp*基を取り除くことで、 β, γ -不飽和ケトンを合成することに成功している。
4. Cp*基を有するホスフィン配位子Cp*CH₂PPh₂を合成し、塩化ニッケル触媒存在下にこの配位子を用いることで、第一級臭化アルキルまたは第一級ヨウ化アルキルとアリールグリニャール反応剤との交差カップリング反応が効率よく進行することを明らかにしている。
5. パラジウム触媒存在下Cp*Liを塩基として用いた、ハロゲン化アリールと末端アセチレンとの交差カップリング反応に成功している。

本論文は、ペンタメチルシクロペンタジエンの有機合成への利用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る。また、平成20年1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た結果、合格と認めた。