

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	やすはら ゆういち 安原 祐一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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	理学研究科化学専攻
(学位論文題目) Addition Reactions of Organoboron Reagents to Conjugated Dienes and Alkynes Catalyzed by Iridium and Rhodium Complexes (イリジウムまたはロジウム触媒を用いた共役ジエンとアルキン類に対する有機ホウ素反応剤の付加反応)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 林 民生 教授 丸岡 啓二 教授 大須賀篤弘 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	安原 祐一
論文題目	Addition Reactions of Organoboron Reagents to Conjugated Dienes and Alkynes Catalyzed by Iridium and Rhodium Complexes (イリジウムまたはロジウム触媒を用いた共役ジエンとアルキン類に対する有機ホウ素反応剤の付加反応)		
(論文内容の要旨)			
エナンチオ選択的な,または位置選択的な付加反応により新たに炭素-炭素結合を形成することは有用な化合物群を合成する上で重要な役割を占めている. そのなかで, イリジウム触媒は, アリル位置換反応やアルキン類の付加環化型反応などに有効であることが明らかにされ, 近年注目を集めている. しかし, 未だにその他の反応形式でイリジウム触媒が用いられた報告例は少ない. そこで申請者はイリジウム触媒の反応性を検討し, 新規炭素-炭素結合形成反応を開発しようと研究を進めてきた. その結果, 二種類の新規反応を見出し, その不斉化に成功した. また, 炭素-炭素結合形成でこれまでに数多くの反応が報告されているロジウム触媒についても研究を行い, これまでに報告例の無い有機ホウ素反応剤の付加を起点とするアルキニルエステル類の三量化, 四量化反応を見出した. $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不飽和カルボニル化合物に対して選択的に 1,6 付加反応のみ進行させることは, 競合する 1,4 付加反応との位置選択性を制御することが難しく, その触媒的反応の報告例は少ない. 申請者は, イリジウム触媒が$\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不飽和ケトンに対するアリールボロン酸の選択的 1,6 付加反応に有効であることを見出した. 同族元素であるロジウム触媒を用いた場合は選択性が低く, 本反応はイリジウム触媒に特有の反応である. また, 基質の適用範囲は広く, $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不飽和ケトンのみならず, 不飽和エステルや不飽和アミドに対しても効率よく 1,6 付加反応が進行した. また, 申請者はイリジウム触媒とトリエチルアミン存在下, オルト位にホルミル基をもつフェニルボロン酸が$\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不飽和ケトンに対して 1,2 付加形式で付加環化し, 高収率, 高ジアステレオ選択的に多置換インダノールが得られることも見出した. ここでは, 1,6 付加生成物は全く見られなかった. また, 反応中間体であるアリールイリジウム錯体を単離し, X 線結晶構造解析を行い, 反応機構についての重要な知見を得ることに成功した. さらに, 本反応の不斉化を行った. 新たに設計・合成したテトラフルオロベンゾバレレン骨格を持つ光学活性ジエン配位子 (tfb 配位子) を用いたところ, 高エナンチオ選択的に付加環化反応が進行した. また, tfb 配位子の性質を調べるために種々の NMR 実験を行い, イリジウムに対する配位能が既存の光学活性ジエン配位子よりも著しく高いことを示した. 申請者はさらに, $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不飽和カルボニル化合物に対するアリールボロン酸の 1,6 付加反応の不斉化を行った. 本反応においても, 前述のイリジウム/tfb 錯体が有効であった. すなわち, 触媒量の$[\text{IrCl}((S,S)\text{-Me-tfb}^*)]_2$と炭酸カリウム存在下, $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不飽和ケトンとフェニルボロキシンとをメタノール中で反応させ, 続いてパラジウム触媒を用いた水素化を行うことで, 対応するδ位アリール化ケトンが高収率, 高エナンチオ選択的に得られることを明らかにした. 最後に, 申請者は, 触媒量のロジウム-ジエン錯体存在下, アリールボロン酸とアルキノエートとの反応で, アリール化-オリゴマー化が進行し, 生成物としてサリチル酸エステル誘導体が高収率で得られることを見出した. 本反応はアリールロジウム種のアルキニルエステルへの付加を起点として, さらに二つのアルキニルエステルと反応, そしてエステルカルボニル基への分子内カルボローションで終結する機構で進行していることが種々の実験によって明らかになった.			

(論文審査の結果の要旨)

遷移金属触媒を用いる有機合成反応は種々の天然物や医薬品、そして有用な化成品の合成を行う上で重要な役割を担っている。特にロジウム触媒は炭素-炭素結合形成反応において、高活性かつ高選択性を有することが知られており、近年ますます注目されている。一方で、その同族元素であるイリジウムを触媒とする炭素-炭素結合形成反応は限られた例しか報告されておらず、研究の発展が待たれる分野である。申請者はそのイリジウム触媒に着目し二種類の付加反応を見出し、さらにそれらの不斉化にも成功しており、意義深い論文となっている。

まず、申請者はイリジウム触媒存在下、アリールボロン酸が $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物に対して選択的に 1,6 付加し、対応する δ 位アリール化生成物のみが高収率で得られることを見出している。ロジウム触媒を用いた対照実験を行っており、その特異性がうまく示されている。

次に申請者はイリジウム触媒を用いた 2-ホルミルフェニルボロン酸と 1,3-ジエン類の[3+2]環化付加反応を見出している。塩基としてトリエチルアミンを添加することで多置換インダノールを高収率かつ高エナンチオ選択的に得ることに成功している。また、中間体であるアリールイリジウム種の単離・同定にも成功し、それを用いた当量反応を行うなどし、反応機構に関する検討がなされている。本反応の不斉化は、申請者によって新規に開発されたテトラフルオロベンゾバレレン骨格を有する光学活性ジエン配位子を用いることで達成されており、そのオリジナリティーは高く評価できる。

さらに、 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物に対するアリールボロン酸の 1,6 付加反応の不斉化を行っている。本反応においても、前述のイリジウム/tfb 錯体が有効であることが示されている。また反応条件の詳細な検討も行われており、溶媒、反応温度、配位子などの効果が明らかにされている。さらにイリジウム/Me-tfb 錯体の X 線結晶構造解析にも成功しており、本研究の学術的価値は高いと考える。

本論文の最終章で申請者は、ロジウム-ジエン触媒を用いたアリールボロン酸あるいはアルキルボロン酸とアルキノエートとの、アリール化-オリゴマー化、アルキル化-オリゴマー化反応を見出している。申請者は反応機構の検討も行い、本反応はアリールロジウム種のアルキニルエステルへの付加を起点として、さらに二つのアルキニルエステルと反応、そしてエステルカルボニル基への分子内カルボロデーショで終結する機構で進行していることが種々の実験によって示唆されている。また、ロジウム触媒を用いた珍しいブチル化反応の例も示しており、学術的に興味深い内容となっている。

以上、申請者はイリジウム触媒を用いた二種類の新規付加反応を見出し、さらに新規光学活性配位子も開発し、その不斉化にも成功している。そしてロジウム触媒でも新しい形式での反応を見出している。いずれにおいても、合成手法の確立にとどまらず、反応機構の詳細まで検討しており、学術的に価値の高い研究を行っている。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 22 年 3 月 11 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。