

(別記様式第5号)

論文審査の結果の要旨

報告番号	生(博)甲第60号	氏名	清水 政道
学位審査委員	主査 副査 副査 副査	田丸 良直 大西 正義 岩尾 正倫	
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>清水政道君は平成8年3月に長崎大学工学部を卒業後、平成8年度に長崎大学大学院工学研究科修士課程に入学し平成10年3月に修了した。平成10年4月から平成14年3月まで日産化学工業(株)に研究員としてつとめた。平成14年4月に長崎大学大学院工学研究科博士課程に入学し、現在に至っている。</p> <p>同君は、その間、有機化学、有機遷移金属触媒化学の研究に従事し、現在まで2編の論文を発表している。その成果を、平成16年12月に主論文「Palladium-Catalyzed Nucleophilic Allylation of Carbonyl Compounds with Allyl Alcohols(日本語タイトル:パラジウムを触媒としたアリルアルコールを直接用いるカルボニル化合物の求核的アリル化反応の開発)」として完成させ、参考論文2編を添え長崎大学大学院生産科学研究科教授会に博士(工学)の学位の申請をした。</p> <p>長崎大学大学院生産科学研究科教授会は、平成16年12月定例研究科教授会において論文内容の要旨を検討し、学位審査委員会を組織、その内容を検討した。平成17年1月27日に公開論文発表会を開催、論文内容は画期的なものを含み、質疑応答も要領を得て、正確であった。その結果、学位審査委員会構成員全員が合格と判定し、平成17年2月17日の研究科教授会に報告した。</p> <p>同論文は序章と4章から構成されている。本論文での主要な発見は、アリルアルコールを原料として用いてアリルアニオンを生成する画期的な触媒反応を開発したことである。このような変換は、従来の化学常識では考えも及ばないことであった。既存法でアリルアニオンを生成するには、2段階の誘導が必要であった。アリルアルコールを強酸を用いてアリルハライドに変換し、ついで、乾燥(非水)条件下、金属リチウムないしマグネシウムと反応しアリル金属を調整する。本研究ではこのような無駄なステップを簡略化し、アリルアルコールからパラジウムを触媒として一挙にアリルアニオンを生成する画期的な方法を開発した。更に特筆すべき点は、この新法では溶媒の厳密な乾燥を必要としない事である。これは、実際に実験を行う上で極めて有利なことと言える。本論文では、強酸を用いず、中性条件で、毒性のない試薬を用いるなど、真に環境調和型の反応を開発している。</p>			

第1章では、アリルアルコールによるアルデヒドおよびケトンの求核的アリル化によるホモアリルアルコールの生成について述べている。パラジウムを触媒、ジエチル亜鉛ないしトリエチルホウ素を促進剤として用いることにより、各種芳香族アルデヒドや脂肪族アルデヒドのアリル化に成功している。脂肪族アルデヒドのアリル化は色々の副次的要因により従来困難とされていた。本研究では非極性溶媒であるトルエン-ヘキサン混合溶媒を用いることにより、この困難を克服した。置換様式の異なる各種アリルアルコールにも適用可能であることを示すとともに、その位置選択性、立体選択性についても論究し、学術的基盤を固めた。

第2章では、通常保護基として用いられ、最終的には廃棄される運命にある官能基であるアリルエーテル、2-テトラヒドロフリルエーテル、2-テトラピラニルエーテルを、それぞれ3炭素、4炭素、5炭素の有用な炭素源として利用する方法を開発した。2-アリルオキシテトラヒドロフランからは7-オクテン-1、5-ジオールを、2-アリルオキシテトラピランからは8-ノネン-1、5-ジオールを定量的に与える。更に、この方法が生理活性の観点から興味深い糖類であるフラノースやピラノースの修飾に適用しうることを示した。

第3章では、アルデヒドと較べて、格段に反応性の乏しいアルデヒドイミンについても、本法で調整したアリルアニオンが求核攻撃しホモアリルアミンを高収率で与えることを示した。本法は極めて実験操作が簡単で適用範囲も広い。即ち、まずアルデヒド(脂肪族、芳香族、ヘテロ芳香族)とアニシジンとからイミンを反応系中で生成し、精製することなく、アリル化条件に付すことにより簡便にホモアリルアミンがえられる。

第4章では分子内に水酸基をもつアルデヒドイミンについても、本法で調整したアリルアニオンが求核攻撃しホモアリルアミンを高収率で与えることを示した。従来のアリル金属を用いる方法ではこのような変換反応は困難である。

なお、第1章の内容については、現在、総合論文として投稿中である。第2章の内容については国際的に評価の高い *Angewandte Chemie International Edition* に掲載された。第3章の内容についてはアメリカ化学会の速報誌 *Organic Letters* に掲載された。第4章の内容については、総合論文として投稿準備中である。

その他、修士の時に発表した関連する論文として国際誌 *Tetrahedron Letters* (Pergamon Press) に2編を報告している。

以上のように本論文は遷移金属触媒化学、有機合成化学の進歩に大きく貢献するものであると認め、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。