

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(生)甲第89号	氏名	小島 圭介
学位審査委員会		主 査 田 丸 良 直 副 査 大 西 正 義 副 査 岩 尾 正 倫	
<p>・ 論文審査の結果の要旨</p> <p>小島圭介君は平成13年3月に長崎大学工学部を卒業後、平成13年度に長崎大学大学院博士前期課程に入学、平成15年度に長崎大学大学院博士後期課程に進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3編の論文を公表している。その成果を、平成17年12月に主論文「Ni 触媒によるジエンまたはアルキンの求核活性化を利用した多成分連結反応の開発」として完成させ、参考論文3編(3編とも審査付き)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17年12月21日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。また、平成18年1月31日に公開論文発表会を開催した。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18年2月15日の研究科教授会に報告した。</p> <p>同論文は序章と以下の4章から構成されている。</p> <p>第1章ではトリエチルホウ素を求核活性剤として用いるニッケル触媒的な1, 3-ジエンによるベンズアルデヒドイミン(アルキルアルデヒドイミン)のホモアリル化について論究。</p> <p>従来ニッケル触媒反応はジエンの2量化、3量化の有効な手段として用いられ、その手法は工業プロセスとしても稼働しておりシクロオクタジエン、シクロドデカトリエン等として商品化されている。</p> <p>これに対し、小島圭介君はニッケル触媒量存在下、ジエンとアルデヒドイミンとジエチル亜鉛を室温で反応させるとジエンとアルデヒドイミンが1:1で反応し5-アミノ-1-ペンテンが定量的に得られることを発見した。この発見は以下の諸点において従来にない触媒反応として注目される。</p> <p>1) 非対称ジエンにおいて高い位置選択性を示す。例えばイソプレンではC1位でのみ反応する。</p>			

- 2) 反応は立体選択的で 1,3-*syn* 選択性(95%以上)を示す。
- 3) 各種置換ジエンに関し収率が極めて良好である(90%以上)。
- 4) ホモアリル化が選択的に進み、アリル化生成物は全く生成しない。
- 5) 触媒活性が極めて高い。かつ、触媒寿命を保つために従来用いられているフォスフィン系配位子も必要としない。
- 6) ジエンのオリゴマーが殆ど生成しない。

一方、シクロヘキサジエンのみ、特異な反応挙動を示し、アリル化が選択的に進むことを明らかにした。なお、アルデヒドとアルデヒドイミンが反対の立体選択性(それぞれ 1,3-*syn*, 1,3-*anti*)を示すことも明らかにした。

第2章ではニッケルを触媒とした有機亜鉛、イソプレン(ブタジエン)、アルデヒド、アミンの4成分の位置および立体選択的な一挙連結反応を開発した。第1章との関連で述べると、このときはジエチル亜鉛が形式的なハイドライド源(H⁻)として作用していたのに対し、本章ではジエチル亜鉛の代わりにジメチル亜鉛やジフェニル亜鉛を用いるとメチル基やフェニル基が求核剤として働き、ジエンに共役付加する形式で反応が進み、例えばジメチル亜鉛を用いた場合、メチル・ジエン・イミンがこの順に結合して生成する1-アミノ-3-ヘキセンを選択的に与える。一般的に言って、イソプレンを用いた場合には、そのメチル置換基の位置選択性、および3置換オレフィンの立体選択性の制御が極めて難しい。しかし、ジフェニル亜鉛を用いた場合に、この位置および立体選択性の発現に成功した。

第3章では、上記2章の反応に更にアルキンを取り込ませ、有機亜鉛、アルキン、イソプレン(ブタジエン)、アルデヒド、アミンの5成分の一挙連結反応を開発した。このような反応はエントロピーが大きい負の値になる反応で、極めて困難な反応であることは容易に予想される場所である。しかし、小島圭介君はニッケルの触媒反応場を旨く活用することにより、この一見困難とみえる反応の具体化に先鞭をつけることに成功した。イソプレンを用いた場合でも、そのメチル置換基の位置選択性、および3置換オレフィンの立体選択性の制御の発現にも成功した。これは、斬新で、画期的な研究として高く評価されよう。

第4章では、ニッケル触媒による1, 3, 8-ノナトリエンの環化を伴う、ジメチル亜鉛、アルデヒド(ケトン)の反応を開発した。本反応により1, 2-ジ置換シクロペンタンの合成が簡便に行える。

なお、第1章の内容については *J. Am. Chem. Soc.* (impact factor 6.516)、第2章の内容については *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (impact factor 4.031)、第4章の内容については *Synthesis* (impact factor 2.074)に公表している。なお、第3章の内容の一部については *Tetrahedron* (impact factor 2.641)に印刷中であり、残りの部分は現在、投稿準備中である。

その他、関連論文として *J. Organometal. Chem.* (impact factor 2.042)に一編を報告している。

以上のように本論文は遷移金属触媒化学、有機工業化学、ヘテロ環化学、物理有機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。