

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(生)甲第90号	氏名	向井 竜太郎
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>向井竜太郎君は平成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、現在までに4編の論文を発表している。その成果を、平成17年12月に主論文「パラジウム触媒を基軸とした新規炭素-炭素結合形成反応」として完成させ、参考論文4編(4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「パラジウム触媒、トリエチルホウ素を促進剤として用いるアリルアルコールからの直接的なアリルカチオン、アリルアニオンの発生に関する研究」では、従来の活性メチレン化合物のアリル化法として有名な辻・Trost 反応に画期的な改良を加える反応を開発した。即ち、辻・Trost 反応ではアリルアルコールを一旦活性型である酢酸アリルや炭酸アリルに変えて反応をする必要があったのに対し、本論文では、これらエステル原料であるアリルアルコールを直接用いることにより、同様のアリル化炭素-炭素結合形成反応が行える。また、活性メチレン化合物としては<math>\alpha</math>-ケトエステルやマロン酸のみならずアルデヒドにも適用できる点で従来法よりも優れている。各種アミンの <i>N</i>-アリル化にも本方法が適用可能であることも示した。なお、触媒系としてパラジウム、トリエチルホウ素、トリエチルアミン、塩化ナトリウムを用いている。トリエチルホウ素、トリエチルアミン、塩化ナトリウムそれぞれの特異的な役割についても明らかにした。</p>			

第2章「パラジウム触媒、トリエチルホウ素によるビスアリルアルコール、ビニルエポキシドを用いたアルキルアルデヒドの双極的アリル化反応」では、上記触媒系、パラジウム、トリエチルホウ素、トリエチルアミン、塩化ナトリウムからトリエチルアミン、塩化ナトリウムを除くとアリルアルコールから直接アリルアニオンが生成できることを発見。即ち、同じアリルアルコールを原料として用いても、条件の選択次第で、必要に応じアリルアニオンやアリルカチオンを生成させうるという画期的な反応を開発した。

同種の反応としては、山本教授(東北大学)によるビス- $\pi$ -アリルパラジウム法や Trost 教授(Stanford Univ)によるトリメチレンメタン・パラジウム法が有名であるが、いずれも原料が入手しにくい、および有害であるなどの欠点がある。本論文で開発した方法は、原料にアリルアルコールを直接用いることができるという点で先述の方法と較べて格段に優れている。具体的には触媒量のパラジウムにより、2-ヒドロキシメチル-2-プロペン-1-オールを用いて一方のアルコールがアルデヒドの $\alpha$ -位に親電子的なアリル化を行い、他方のアルコールがアルデヒドに対し求核的アリル化を行う結果、3-メチレンシクロペンテノールを高収率で与える。

第3章「パラジウム触媒、トリエチルホウ素を促進剤としたインドール、トリプトファン誘導体の C3 選択的アリル化反応と有用生理活性物質への応用」では、第1章で開発した方法がインドールのC3位選択的なアリル化に適用できることを発見。また、トリプトファンメチルエステルに適用するとC3アリル化とともに、C2アミノ化が同時にすすみ3環性ヘテロサイクルが立体選択的に得られる。生成物の構造は天然物質 *ardeemine* や *debromoflustramine B* と酷似していて、これらのアルカロイド合成の新手法としての期待が大きい。

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 *Tetrahedron* (impact factor 2.641), 第3章の内容については *J. Am. Chem. Soc.* (impact factor 6.516), 第4章の内容についても同様 *J. Am. Chem. Soc.* (impact factor 6.516)に報告している。

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。