

論文審査の結果の要旨

報告番号	博(生)甲第 120 号	氏 名	森 将 彦
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>森将彦君は平成14年3月に長崎大学工学部を卒業後、平成14年度に長崎大学大学院博士前期課程に入学、平成16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編の論文を発表している。その成果を、平成18年12月に主論文「ニッケル、パラジウムを触媒として用いる新規炭素-炭素結合切断、形成反応の開発」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18年12月20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19年1月30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19年2月21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「ニッケル触媒を用いる4-ビニル環状カーボネートの炭素-炭素結合切断反応の開発」では、既に研究室として開発、報告している、パラジウム触媒反応がニッケル触媒反応としても適用できることを確立した。</p> <p>パラジウムとニッケルは同族の遷移金属であるが、その反応性は大きく異なる。同一の触媒反応でこれら2種類の遷移金属が同一の触媒活性を示しうることを明らかにしたことは極めて重要で、このような前例は極めて稀で、おそらく皆無と思われる。森君は配位子を適切に選ぶことによりニッケルの方がパラジウムよりもより有効な触媒として働くことを示した。</p> <p>この炭素-炭素結合切断反応はω-ジエニルアルデヒドの Et_3B を還元剤とした環化C-C結合形成反応の逆反応であり、これらの正反応、逆反応の可逆性も明らかにし</p>			

たことは大いに評価される。

第2章「パラジウム触媒-有機ホウ素を用いる4-ペンテン-1,3-ジオール誘導体の炭素-炭素結合切断反応の開発」では、第一章で用いた4-ビニル環状カーボネートの原料である4-ペンテン-1,3-ジオール誘導体を直接用いても同様のC-C切断反応が進むことを明らかにした。この切断反応はパラジウムによって触媒される。

本反応の開発はジオールを環式カーボネートに変換する反応を一段階短縮できるという意味においてだけでも、重要である。というのは、4-ペンテン-1,3-ジオールはその立体構造により、環式カーボネートに変換するときの収率が大きく左右され、最悪の場合には収率0%で、全く環式カーボネートを得ることができない。

この反応の開発にかかわる、学術的にもっと重要な点は、アリルアルコールからアリルエステルを経ることなく(即ち、活性化することなく)直接的に π -アリルパラジウムを生成するという点を明らかにしたことである。4-ペンテン-1,3-ジオールは特殊な構造をしており、普通の有機ホウ素化合物を簡単に加水分解してしまう。

森君は直感と、試行錯誤により、9-フェニル-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンが加水分解を受けず、かつパラジウムがアリルアルコール C-O 結合への酸化的付加することを促進することを発見した。この反応の開発により、合成中間体として有用な ω -ジエニルアルデヒドが短行程で高収率、多量に入手できるようになった。

第3章「ニッケル触媒をもちいるジメチル亜鉛、1, ω -ジエンイン、カルボニル化合物の4成分連結反応」と第4章「ニッケル触媒をもちいるジメチル亜鉛、1, ω -ジエンイン、アルデヒド、アミンの多成分連結反応」はお互いに密接、不可分の関係にある研究である。

前者がカルボニル化合物として主としてアルデヒドとケトンを取っているのに対し、後者ではカルボニル化合物として、主として反応性の極めて乏しいイミンを取っている。反応の形式は全く同じで、前者が1-エチリデン-2-(4-ヒドロキシ-1-ブテニル)シクロアルカンを与えるのに対し、後者は1-エチリデン-2-(4-アミノ-1-ブテニル)シクロアルカンを与える。ただし、立体選択性は全く逆転し、両者はアンチとシンのジアステレオマーをそれぞれ選択的に与える。

表題ではジメチル亜鉛と限定しているが、この反応は有機亜鉛試薬に関して一般的に進み、たとえばジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛、ビストリメチルシリル亜鉛などでも同様の結果を示す。

なお、第1章の内容については *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (impact factor 4.031)、第3章の内容については *J. Am. Chem. Soc.* (impact factor 6.516)、第4章の内容については *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (impact factor 4.031)に公表している。なお、第2章の内容の一部については現在、投稿準備中である。

その他、関連論文として *J. Am. Chem. Soc.* (impact factor 6.516)と *Angew. Chem.* (impact factor 8.427)にそれぞれ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のみならず、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。