

論文審査の結果の要旨

氏名 遠藤 恆平

本論文は、6章から構成されており、不飽和炭化水素類に着目した、触媒的なケトン位での、高効率立体・位置選択的アルキル、アルケニル、アリール化反応の研究開発について述べられている。第1章では、単純アルキン・アルケンを用いる触媒的アルキル・アルケニル化反応について、基本概念を述べている。本研究は、鍵中間体である金属エノラートの精密設計を行なうことで、現行の有機合成化学では達成困難な、不飽和炭化水素類に対する触媒的付加反応を行なうことを目的としている。

第2章では、金属エノラートを鍵中間体とする、単純アルキンに対する触媒的な付加反応の実現に向けた、反応設計及び金属触媒の探索を行っている。適切な金属触媒であるインジウム(III)トリフラートをを用い、ジカルボニル化合物をエノレート前駆体とすることで、単純アルキン類に付加反応を起こすことを明らかにしている。本反応は、初の、触媒的カルボニル位アルケニル化反応の例である。本手法を活かし、複雑分子骨格の構築法、立体制御、アルケン類に対する付加反応などを検討し、いずれも、これまでにない、新しい炭素-炭素結合構築法を開発している。このように、精密に設計した金属エノラートを鍵中間体とし、触媒的に単純な不飽和炭化水素類に対する付加反応を行なうという画期的な新反応開発に成功している。

第3章では、第2章で提示された反応機構を活かした、多成分連結反応について述べられている。四つの反応点を有する1,3-ジインに対し、 α -ジカルボニル化合物の付加反応を行うと、反応は完全に位置選択的・定量的に進行し、カルボニル位に共役エンイン置換基を有する生成物が得られることを見出している。この反応に、もう一分子の1,3-ジインを加え、パラジウム触媒存在下、さらに炭素-炭素結合形成反応を行い、位に多置換ベンゼンを有するカルボニル化合物を、位置選択的・定量的に得ることに成功した。本手法は、触媒的に3成分連結反応を行うことで、原子を損失することなくカルボニル位のアリール化反応を行うという、これまでにない例である。

第4章では、 α -アミノクロトンアミドと単純アルケンから、立体選択的に4置換アルケンを合成する手法について述べられている。 α -クロトンアミドに対し、ジエチル亜鉛を等量用いて反応を行うと、フェニルアセチレンへの付加が進行し、高い位置・立体選択性で4置換アルケンが得られる。さらに、10mol%の触媒量のジエチル亜鉛を用いても、反応は進行し、生成物を高収率・高位置・高立体選択的に与えることも見出されている。アルケンやアルキンの酸化反応によって得られるカルボニル基を用いずに、立体選択的に4置換アルケンを合成する手法として、本手法は、原子効率の観点からも優れている。

第5章では、遷移金属エノラートを經由する、効率的な α 位アルキル化反応の開発について述べられている。光学活性P, N配位子を有するパラジウム触媒存在下、高い立体選択性でアリルケトエステルの脱炭酸 α 位アリル化反応が進行することを明らかにしている。本手法により、 α 位に不斉4級炭素中心を有するケトンを簡便に構築できる。また、 α 位にフッ素置換基を導入した α -ケトエステルを用いると、光学活性 α 位フッ素化ケトンを高収率・高立体選択的に合成可能であることを示した。本手法は、光学活性 α 位フッ素化ケトン合成の、新しい方法論を打ち立てたものである。

最後の第6章では、触媒的カルボニル化合物 α 位での位置・立体選択的な炭素-炭素結合形成反応という観点から、本研究で初めて見出したインジウム触媒を用いるジカルボニル化合物の単純アルケン・アルキンへの付加反応、およびパラジウム触媒を用いる位置・立体選択的アリル化反応についてのまとめと、今後の展望について述べている。

なお、本論文第2章の一部は、山形憲一との共同研究であり、また、第4章は、藤本泰典、第5章はAlakanada Hajra との共同研究であるが、論文提出者が主体となって検討を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

本研究は、反応の精密設計により、現行の有機合成化学では達成困難とされた、金属エノラートの不飽和炭化水素類に対する触媒的付加反応を世界で初めて達成し、遷移金属エノラートを鍵とする4級不斉炭素中心、および光学活性 α 位フッ素化ケトン合成の新しいアプローチを確立することで、有機金属化学、有機合成化学に重要な知見をもたら

した。したがって、本論文は、博士(理学)の学位を授与する価値のあるものと認める。