



Title	Studies on Palladium-Catalyzed Reactions of Functionalized 2-Bromo-1,3-dienes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	陳, 彦洲
Citation	北海道大学. 博士(薬科学) 甲第13772号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/75923
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	CHEN_YEN_CHOU_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野名称 博士（薬科学） 氏名 陳彦洲

審査担当者	主査	特任教授	高橋 保
	副査	教授	佐藤 美洋
	副査	准教授	大西 英博
	副査	教授	小笠原 正道（徳島大学）

学位論文題名

Studies on Palladium-Catalyzed Reactions of Functionalized 2-Bromo-1,3-dienes
(官能基化 2-ブロモ-1, 3-ジエン類のパラジウム触媒反応に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

アレン類は有機合成における重要なシントンであり、その効率的合成法の開発は重要な研究課題の一つである。小笠原の研究グループでは、2-ブロモ-1, 3-ジエン類とソフトな求核剤をパラジウム触媒存在下で反応させ、様々な置換アレン類を効率よく合成する手法の開発に成功している。この反応にキラルなパラジウム触媒を用いることにより、軸不斉アレンの触媒的不斉合成も可能である。この反応は、軸不斉アレンをエナンチオ選択的に得る数少ない手法であり、90%を超える高いエナンチオ選択性を達成している。このような背景のもと、陳彦洲君の博士論文では、「様々な官能基を組み込んだ2-ブロモ-1, 3-ジエン類を設計し、それらのパラジウム触媒反応により多様なアレン構造体を構築する手法の開発に関する研究結果」について述べられている。博士論文は全五章からなり、序論であるChapter Iに続き下に示す4つのトピックが述べられている。

Chapter IIでは、末端に求核性部位を組み込んだ2-ブロモ-1, 3-ジエン類を合成し、パラジウム触媒環化反応により環状アレンを合成する手法を開発している。本手法により、9～16員環アレンを得ている。これらの中員環化合物を環化反応によって合成するのは大変困難であることが知られているが、剛直なアレン骨格が組み込まれた中員環化合物においては、独特の選択性があることを示した。また、キラルなパラジウム触媒による環状アレンの不斉合成にも成功している。

Chapter IIIでは、末端に（アシロキシ）メチル基を組み込んだ2-ブロモ-1, 3-ジエン類を合成した。これらがパラジウム触媒存在下で二当量の求核剤と反応し、二重置換反応により「両末端に官能基を有するアレン」を生じることを見出した。この二段階の置換反応の反応性は末端のアシル基によって影響を受け、カルボン酸由来のアシル基をもつ基質では同一の官能基しか導入することができない。一方、リン酸由来のアシル基を有する基質では、段階的に異なる官能基をそれぞれのアレン末端に導入することが可能である。

Chapter IVでは、酢酸（3-ブロモ-2,4-ペンタジエニル）と二官能性求核剤とをパラジウム触媒存在下で反応させ、「主鎖に軸不斉アレン構造を繰り返し単位として有するポリマー」の合成に成功している。アレンは高反応性不飽和官能基であり、本手法以外の手法でこのようなポリマーを合成するのは容易ではない。本重合反応にキラルなパラジウム触媒を用いることにより、光学活性ポリマーの合成にも成功している。二官能性求核剤にジシロキサン架橋部を導入することにより、酸処理によりアレン・ポリマーを定量的に単量体アレンへと分解できることを見出した。このようにして回収した単量体アレンの光学純度を測定することにより、不斉重合における立体選択性を厳密に測定する手法の開発に成功している。この測定法により、最高90%eeの立体選択性で不斉重合が達成されていることを確認している。

Chapter Vでは、架橋ビス（2-ブロモ-1, 3-ジエン）類と二官能性求核剤とをパラジウム触媒存在下で反応させ、上記とは異なる構造の「主鎖に軸不斉アレン構造を有するポリマー」の合成を達成している。架橋ビス（2-ブロモ-1, 3-ジエン）類の架橋部にジシロキサン構造を組み込むことにより、得られたアレン・ポリマーを酸処理により単量体アレンへと定量的に分解することができる。このようにして得られた単量体アレンの光学純度を測定することにより、不斉重合における立体選択性が最高60%eeであることを決定している。

以上のように、本研究で得られた知見はアレン類の合成化学に新たな可能性を示すものである。よって著者は、北海道大学博士（薬科学）の学位を授与される資格があるものと認める。