



Title	Development of Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic Cross-Coupling Reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	安田, 優人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13682号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74213
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuto_Yasuda_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 安田 優人

審査担当者	主査	教授	及川 英秋
	副査	教授	澤村 正也
	副査	教授	谷野 圭持
	副査	准教授	石山 竜生

学 位 論 文 題 名

Development of Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic Cross-Coupling Reactions
(銅触媒不斉アリル系クロスカップリング反応の開発)

銅触媒不斉アリル位置換反応は、有機合成上、有用な炭素-炭素結合形成反応の一つである。古くより、Grignard 試薬や有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物を用いた反応の開発が盛んに行われてきた。しかし、これら反応剤は、取り扱いや官能基許容性の点で高反応性に起因した課題を有しているため、代替種の利用が求められてきた。近年、その魅力的な反応剤として有機ホウ素化合物の銅触媒不斉アリル系カップリング反応への適用が活発に進められている。このような背景のもと、著者は多様な有機ホウ素化合物を用いた、高選択的銅触媒不斉アリル位置換反応の開発を行った。本論文は緒言と本研究結果の以下4つの章から構成されている。

第一章では第2級アルキルホウ素化合物を用いた銅触媒立体特異的アリル位アルキル化反応の開発について述べている。単座の嵩高いリン配位子を用いることで、9-BBN 型第2級アルキルボランと光学活性第2級リン酸アリル基質の反応が進行し、新たな炭素-炭素結合が γ 位置選択的に形成した。さらに生成物の絶対配置より、本反応が 1,3-syn の立体化学で進行することがわかった。

第二章では銅触媒エナント選択的アリル-アリルクロスカップリング反応の開発について述べている。アリルホウ酸エステルと様々なリン酸アリルのカップリング反応が、触媒量の塩化銅、フェノール性水酸基置換型キラル N-ヘテロ環カルベン (NHC) 前駆体、化学量論量の MeOK 存在下、THF 溶媒中、優れた位置選択性およびエナント選択性を伴って進行することを見出した。本反応は有機ホウ素化合物を利用しているため、高い官能基許容性を有しており多様なキラル 1,5-ジエン誘導体を与えた。

第三章では銅触媒エナント選択的アリル位アレニル化反応の開発について述べている。本変換に関する先行研究は、E 体リン酸アリルを求電子剤に用いた例に限られていた。第二章で用いたフェノール性水酸基置換型キラル NHC 配位子を利用することで、アレニルホウ酸エステルと Z 体のリン酸アリル基質との反応が、銅触媒および当量の塩基存在下、高い位置選択性およびエナント選択性で進行することを見出した。結果、本手法における基質適用範囲の拡張に至った。

第四章では銅触媒エナント選択的アリル-アルキルカップリングを用いたキラルアリルシクロプロパンの合成法の開発について述べている。キラルシクロプロパンの合成法においてプロキラル化合物にシクロプロパン環を導入する手法の報告例は少ない。特にシクロプロピル基を持たない原料を求核剤前駆体として、1 工程でシクロプロパン環を導入した反応例はない。著者は、プロパルギルブロミドの2段階ヒドロホウ素化により得られる 1,1-ジボリルアルカン類を反応剤に用いることで、系中で生じるシクロプロピルボランとリン酸アリル基質の反応が、フェノール性水酸基置換型キラル NHC/銅錯体触媒存在下、塩基を添加することで、高い位置及びエナント選択性で進行することを見出した。

これを要するに、著者は有機合成における触媒設計の新しい指針を示すとともに有機合成における新たな概念を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。