

学位論文の要約

題目 “Studies on Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Activation of Imino Functionalities”
(キラルブレンステッド酸触媒によるイミノ官能基の活性化に関する研究)

氏名 中津 大貴

序論

キラルブレンステッド酸はイミノ官能基の求電子的活性化に優れており、続く求核剤との反応により様々な光学活性含窒素化合物を合成できる有用な有機触媒である。申請者はアルジミン、ケチミンさらにはこれまで用いられたことの無いキノンイミンケタールの求電子的活性化を基軸とした新たな触媒的不斉反応を展開することに成功したので以下に報告する。

第一章 キラルブレンステッド酸を用いた触媒的不斉三置換アジリジン合成法の開発

アジリジンは高い反応性を有するため種々のアミン類の合成中間体として汎用され、その合成法は多々報告されている。その効率的方法の一つとして酸触媒によるジアゾ酢酸エステルとアルジミンを用いた二置換アジリジンの合成法が報告されており、同法は触媒的不斉合成への展開も実現されている。しかし、より複雑な三置換アジリジンの不斉合成法に関してはいまだ達成されていない。申請者はキラルブレンステッド酸であるホスホロアミド触媒存在下、オキサゾリジノンを含む α -置換ジアゾカルボニル化合物とアルジミンを用いることで三置換アジリジンが高収率、高立体選択的に得られることを見出した。また α 位が無置換のジアゾカルボニル化合物とケチミンを用いる反応系においても同様の触媒により置換形式の異なる三置換アジリジンを高収率、高立体選択的に得ることに成功した。

第二章 軸不斉ジカルボン酸触媒によるキノンイミンケタールを用いた触媒的不斉反応の開発

第一節 概要

キノンイミン類はキノンの窒素類縁体であり、その優れた反応性を利用して天然物の合成中間体等の幅広い目的に活用されてきた。特に電子求引性のイミン保護基を有するキノンイミンは空气中安定でその調製法も容易であることから、それを用いた反応開発も盛んに行われてきた。しかしながら、触媒的不斉反応への展開は Jørgensen らが報告した系中発生キノンイミンに対する光学活性エナミンの不斉 1,4-付加反応の一例に留まっている。これまでの反応開発の中でアキラルな酸触媒はキノンイミンを活性化できることが知られて

いたが、光学活性酸触媒を用いられた例は無い。このような背景の中、申請者は光学活性ブレンステッド酸触媒を用いてキノンイミン上に有効な不斉環境を構築すれば、適切な求核剤を選択することでキノンイミン類を用いた様々な触媒的不斉反応へと展開できるのではないかと考えた。

第二節 軸不斉ジカルボン酸触媒によるキノンイミンケタールの活性化: エンカルバメートの不斉アリール化反応

キノンは高度に置換された芳香環を構築する有用な合成中間体として用いられ、触媒的不斉反応に応用されて様々な光学活性含芳香環化合物の合成に利用されている。同様にキノンイミン類も芳香環前駆体として利用可能であるが、上述した Jørgensen の報告がキノンイミンを用いた触媒的不斉反応の唯一の例となっている。そこで申請者は軸不斉ジカルボン酸触媒を用いたキノンイミンの触媒的不斉反応の開発を試みた。検討の結果、軸不斉ジカルボン酸触媒により活性化された *N*-Boc キノンイミンケタールに対して、エンカルバメートの不斉 1,4-付加反応、続く芳香族化、ヘミアミナルエーテルの形成を経て、 α -アミノ- β -アリールエーテルを高収率、高立体選択的に得る反応の開発に成功した。

第三節 ジエンカルバメートを用いたキノンイミンケタールの触媒的不斉ディールス-アルダー反応

キノンの触媒的不斉ディールス-アルダー反応は光学活性なシス縮環デカリン骨格を構築する方法として開発されてきた。しかしながら、キノンイミンに関してはいまだ触媒的不斉ディールス-アルダー反応は報告されていない。前項の研究において軸不斉ジカルボン酸触媒によるキノンイミンケタールの活性化が不斉反応を開発する上で有効であることを示したので、次の段階として申請者はこの不斉反応の開発戦略をディールス-アルダー反応に適用することを考えた。検討の結果、軸不斉ジカルボン酸触媒存在下、*N*-Bz キノンイミンケタールとジエンカルバメートとの基質の組み合わせからエンド環化付加生成物が高収率、高エナンチオ選択的に得られることを見出した。