

氏名	伊藤 肇
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第153号
学位授与の日付	平成8年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成・生物化学専攻
学位論文題目	Preparation and Reactions of (Alkaneimidoyl)lanthanides (アルカンイミドイル)ランタニド中間体の発生と反応)

論文調査委員 (主査) 教授 伊藤 肇 教授 吉田 潤一 教授 内本喜一郎

論文内容の要旨

有機金属を用いた有機合成の特徴は、金属の特性を利用することにより合成反応を多様にコントロールできる点にある。近年、その研究対象となる金属元素の種類は広がり、以前から研究が盛んであった典型金属、遷移金属のみならずランタニド金属を用いた有機合成法の開発も進んでいる。

本論文は、アルカンイミドイルサマリウム(Ⅲ)中間体の発生法とそれに基づいた新しい有機合成法の開発、さらにはアルカンイミドイルサマリウム(Ⅲ)中間体を他のランタニド元素に一般化した、アルカンイミドイルサマリウム(Ⅲ)中間体の新しい発生法と合成化学的利用法の開発に関するものである。

序論では有機合成の現代科学における意義と目標について論じられ、新しい有機合成反応の必要性が述べられている。

第1章では、カルボニル化合物を用いたアルカンイミドイルサマリウム中間体の発生と反応について述べられている。ヨウ化サマリウム(Ⅲ)の THF-HMPA 溶液を用いてカルボニル化合物を還元するさいに、2,6-キシリルイソシアニドを共存させると、有機ハロゲン化合物と同様にアルカンイミドイルサマリウム(Ⅲ)中間体を経て、 α -ヒドロキシアルドイミンを生成することを見出した。この章では、この反応機構と、有機合成利用法について述べられている。

第2章では、アルカンイミドイルサマリウム(Ⅲ)中間体を用いた α -アミノアルコールの立体選択的合成法の開発について述べられている。カルボニル化合物に対して高い求核性と低い塩基性を有する、アルカンイミドイルサマリウム中間体を用いた α -ヒドロキシケトン効率のよい合成法がすでに報告されているが、この場合イソシアニドはカルボニル基の等価体として用いられたことになり、イソシアニド由来の窒素原子は、加水分解により失われている。この章では、イソシアニド由来の窒素原子を有効に利用する有機合成法を確立するために、 α -ヒドロキシイミンの立体選択的還元法と、窒素上のイソシアニド由来の芳香族置換基の酸化的除去法が新たに見出されている。さらに、それを応用したアルカンイミドイルサマリウム(Ⅲ)中間体を経由する α -アミノアルコールの立体選択的合成法の開発について述べられている。

第3章では、前章で述べた方法を応用した天然物有機化合物の高効率合成法について述べられている。さらに ^{13}C を含んだイソシアニドを用いると、一つの炭素のみが ^{13}C ラベルされた天然有機化合物が収率良く合成できることについても述べられている。また、 ^{13}C を含んだイソシアニドの合成についても併せて述べられている。

第4章では、アルカンイミドイルサマリウム中間体を用いた隣接ポリケトンの合成が述べられている。アルカンイミドイルサマリウム(III)中間体がカルボニル化合物に求核付加して生成した α -ヒドロキシイミンは、空気中の酸素により効率良く酸化され、 α -ケトイミンを収率良く与えることが見出されている。この章では、この一連の反応を利用した隣接ポリケトンの合成について述べられている。

第5章では有機リチウム試薬およびGrignard試薬を用いた、アルカンイミドイルランタニド(III)中間体の発生と反応が述べられている。アルカンイミドイルサマリウム(III)中間体はカルボニル化合物に対して高い求核性と低い塩基性を有し、合成化学的に極めて有用であるが、ヨウ化サマリウム(II)を用いるために、その発生に関して制限があった。この問題を解決するために、アルカンイミドイルサマリウム中間体と同等の反応性を有し、より一般性の高いアルカンイミドイルランタニド(III)中間体の調製法が開発されている。この方法では、有機合成において広く用いられている有機リチウム試薬およびGrignard試薬から、極性転換した求核剤であるアルカンイミドイルランタニド中間体が簡便に合成されている。また、この中間体を低温で ^{13}C NMR測定することにより、ランタンに結合したイミノ炭素の ^{13}C シグナルが観測されている。さらに、この章ではアルカンイミドイルランタニド中間体とカルボニル化合物との反応についても述べられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は有機金属活性種、アルカンイミドイルランタニド(III)の新規な発生法と有機合成への応用に関してまとめたもので、主な成果は次の通りである。

1. 有機ハロゲン化物やケトン α を2,6-キシリルイソシアニドの存在下にヨウ化サマリウム(II)のTHE-HMPA溶液を反応させることによりアルカンイミドイルサマリウム(III)中間体の発生法を見出した。

2. アルカンイミドイルサマリウム(III)と各種のアルデヒドの反応は良好な収率で、相当する α -ヒドロキシイミンを与え、酸素酸化によって容易に α -ケトイミンに変換される。これを酸加水分解することにより対称および非対称 α -ジケトンの合成法を見出した。

3. α -(ヒドロキシ)-N-2,6-キシリルイミンを NaBH_4 で立体選択的に還元し、続いて窒素上の芳香族置換基を酸化的に除去することにより α -アミノアルコールの立体選択的合成法を開発した。この反応を利用して生理活性天然物セラミドおよびD-リボフィトスフィンゴシンの全合成を行った。

4. 有機リチウムおよびマグネシウム試薬を2,6-キシリルイソシアニドの存在下、ランタニド(III)塩と反応させることによりアルカンイミドイルランタニド(III)中間体の一般的かつ簡便な調製法を確立し、特に、三塩化セリウムで発生されるアルカンイミドイルセリウム(III)中間体とケトンとの反応でその有用性を示した。

以上、要するに、有機金属反応剤アルカンイミドイルランタニド(Ⅲ)の生成法を開発し、その有機合成での有用性を明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成8年2月16日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果合格と認めた。