

氏 名	白 川 誠 司
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2781 号
学位授与の日付	平成 16 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Synthetic Utility of Bowl-Shaped Tris (2,6-diphenylbenzyl) silyl Group (半球型トリス (2,6-ジフェニルベンジル) シリル基の合成化学的有用性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 丸 岡 啓 二 教 授 大 須 賀 篤 弘 教 授 林 民 生

論 文 内 容 の 要 旨

トリアルキシルシリル基は、有機合成の様々な場面で利用される非常に有用な化合物である。その代表的な利用例としては、カルボン酸やアルコール・フェノールなどの保護基としての利用や、シリルエノールエーテルやアリルシランへと変換することによる向山アルドール反応及びアリル化反応への利用などが挙げられる。また、アルキル基部位により嵩高い置換基を導入したトリアルキシルシリル基は、酸や塩基に対しより安定な保護基として機能することや、シリルエノールエーテルとして向山アルドール反応に利用される場合には、より高立体選択的に生成物を与えることが報告されている。しかし、これまでに報告された嵩高いトリアルキシルシリル基は、シリル基の周りに単に嵩高い置換基を導入するのみで、真に合理的な分子デザインがなされているとは言い難いものだった。このような背景の中、申請者は半球型という特異な構造を有するトリアルキシルシリル基、トリス (2,6-ジフェニルベンジル) シリル (TDS) 基をデザイン・合成し、これを有機合成の様々な場面に応用し、これまでに開発された単に嵩高い置換基を導入したのみのトリアルキシルシリル基には見られない、非常に興味深い特徴を見出した。

1. カルボン酸およびケトンの保護基としての利用

カルボン酸の保護基としてのトリアルキシルシリル基は、通常その酸性プロトンをつさぐ目的で利用される。申請者は、半球型構造を有する TDS 基をカルボン酸の保護基とした場合、単に酸性プロトンをつさぐのみならず、その構造的特徴を利用し求核剤に対するカルボニル基および α -位プロトンの保護基として機能するのではないかと考えた。実際、TDS エステルは様々な求核剤に対し、他の嵩高い保護基には見られない非常に際だった安定性を見せる。また、TDS 基はケトンの保護基としても有効に機能する。

2. グリオキシル酸エステルの安定化とジアステレオ選択的アルドール反応への応用

グリオキシル酸エステルは、様々な求核剤との反応により α -ヒドロキシエステルへと誘導できる非常に有用な化合物である。しかし通常グリオキシル酸エステルは、そのアルデヒド部位の反応性の高さから容易に水和や重合を起こすことが知られている。そこで申請者は、半球型 TDS 基に着目しグリオキシル酸 TDS エステルとすることで、水和や重合を起こさない比較的安定なグリオキシル酸エステルを得ることに成功した。またグリオキシル酸 TDS エステルは、立体選択的アルドール反応において、異なるルイス酸を用いることで、*syn*-アルドール体および *anti*-アルドール体を高選択的に作り分けられることをみいだした。

3. 官能基選択的向山アルドール反応

向山アルドール反応は、有機合成化学において最も重要な炭素-炭素結合形成反応の一つであり、この反応における位置及び立体選択的反応の開発はこれまで盛んに行われてきた。しかし、官能基選択的反応については比較的注目されておらず、中でも二つの異なるアルデヒドのうち、一方のみを選択的に反応させることは困難とされてきた。申請者は、飽和アルデヒドおよび α, β -不飽和アルデヒド間の官能基選択的向山アルドール反応において、半球型 TDS エノールエーテル

を用いることで、高選択的に飽和アルデヒドと反応することを見いだした。

4. 半球型シロキシアリウム触媒を用いた Tishchenko 反応

TDS-OH とトリメチルアリウムから調製した半球型シロキシアリウム触媒を、アルデヒドの二量化反応である Tishchenko 反応に適用したところ、非常に有効な触媒として機能することを見いだした。

論文審査の結果の要旨

申請者は、有機合成化学において利用価値の非常に高い、トリアルキルシリル基に着目し、申請者独自の発想に基づいて、これまでに知られているトリアルキルシリル基とは根本的に構造の異なる半球型構造を有するトリス (2,6-ジフェニルベンジル) シリル (TDS) 基をデザイン・合成した。また、これを有機合成の様々な場面に応用し、これまでに開発されたトリアルキルシリル基には見られない、非常に興味深い新規機能が発現することを見いだした。

まず、申請者はトリアルキルシリル基の代表的な利用例の一つである、保護基としての利用に着目した。カルボン酸の保護基としてのトリアルキルシリル基は、通常その酸性プロトンをつさぐ目的で利用される。申請者は、TDS 基をカルボン酸の保護基とした場合、その半球型構造を利用することで、単に酸性プロトンをつさぐのみならず、求核剤に対するカルボニル基および α -位プロトンの保護基として機能するのではないかと考えた。実際 TDS 基は、これまでに開発された他の保護基には見られない非常に際だった保護基としての能力を示す。また、TDS 基はケトンの保護基としても有効に機能することを見いだした。

さらに申請者は、通常単体では安定に存在しないことが知られているグリオキシル酸エステルを、グリオキシル酸 TDS エステルとすることで、安定化することに成功した。また、グリオキシル酸 TDS エステルは、立体選択的アルドール反応において、TDS 基の構造的要因に基づく立体効果により、高立体的選択的に反応が進行することを見いだした。

また、TDS 基の骨格を導入したシリルエノールエーテルを合成し、有機合成において最も重要な炭素-炭素結合形成反応に挙げられる向山アルドール反応に適用したところ、これまでに開発されたトリアルキルシリル基を有するシリルエノールエーテルを用いた場合には見られない、選択的反応の開発に成功した。

さらに、TDS 基の骨格を有するシロキシアリウム触媒を開発し、これを工業的にも重要な反応である Tishchenko 反応の触媒として利用したところ、非常に効率的な触媒として機能することを見いだした。

以上のように、申請者は、独自の発想に基づいてデザインした半球型 TDS 基を有機合成の様々な場面に適用し、これまでに開発されたトリアルキルシリル基には見られない非常に興味深い特徴をみいだすことに成功した。

以上のような審査結果より、本論文は (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。また、論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。