

氏 名	み やけ よし ひろ 三 宅 由 寛
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2159 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Organoheteroatom Compounds-Participated Asymmetric Synthesis (有機ヘテロ原子化合物が関与した不斉合成に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 植 村 榮 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 光 藤 武 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光学活性な有機硫黄、セレン化合物の合成とその不斉反応への応用ならびに遷移金属錯体を触媒とする有機ヘテロ原子化合物を用いた不斉反応について述べたものであり、序章と2編8章からなっている。

序章では、有機ヘテロ原子化合物の特性と有機合成への応用、その不斉反応化についての現状と今後の可能性について要約し、有機ヘテロ原子を含む活性種や化合物を有機不斉反応へ応用することの新規性と重要性について述べている。

第1章では、光学活性なセレンイミドの直接的合成を目的としたプロキラルな有機セレニドのエナンチオ選択的イミド化反応、および分子内に光学活性なオキサゾリン環を不斉補助基に持つ有機セレニドのジアステレオ選択的イミド化反応の開発に成功した。また、X線構造解析により新規なイミド化生成物の構造も明らかにした。

第2章では、光学活性なセレン化合物を触媒とする環状ケトンの不斉 Baeyer-Villiger 酸化を試み、Yb(OTf)₃ の添加がエナンチオ選択性の発現に重要であることを見出した。選択性は未だ低いものの、不斉反応の触媒活性種として反応系内で生成した過セレニン酸を酸化剤として用いるというこれまでに例を見ない反応系である。

第3章では、光学活性なビナフチル基を骨格に持つセレノキンドを新規に合成し、これを酸化剤とするホスフィン化合物のエナンチオ選択的酸化によるラセミ体のフェロセニルホスフィン化合物の速度論的光学分割を試み、未だ選択性は低いもののそれに成功した。本反応は、面不斉のみを有する光学活性なフェロセン誘導体を合成する新しい手法を提供したものである。

第4章では、光学活性なリン化合物を用いた *meso*-環状ジスルフィドの不斉脱硫化反応を見出した。この反応によると C₂ 対称環状スルフィドが得られることから、光学活性スルフィドの新しい合成法として期待できる。また、基質の不斉点が立体反転する反応であることから、これまでに例の少ないタイプの不斉非対称化反応である。

第5章では、光学活性なビナフチル骨格を有する C₂ 対称環状スルフィドを触媒とするアルデヒドとハロゲン化ベンジルとを用いたエポキシドの不斉合成反応を見出した。本反応系において、四級アンモニウム塩である ⁿBu₄NI の添加が反応を促進することも明らかにした。

第6章では、二価のパラジウム錯体触媒と光学活性オキサゾリニルフェロセニルホスフィン配位子の存在下、一酸化炭素と五価の有機ビスマス化合物を用いた二級アルコールのエナンチオ選択的ベンゾイル化による速度論的光学分割を見出した。この方法は、既存のアルコールの速度論的光学分割法とは全く異なる新しい手法を提供したものである。

第7章では、硬い求核剤といわれているアリールボロン酸を用いて、不斉配位子オキサゾリニルフェロセニルホスフィンの存在下ニッケル錯体を触媒として反応させると、不斉クロスカップリング反応が効率よく進行して光学活性なアリル位置換化合物が生成することを見出した。

第8章では、第7章と類似であるがアリールボロン酸の代わりにアリールグリニャール反応剤を硬い求核剤として用いた不斉クロスカップリング反応を試みた。この場合の方が、より温和な条件下で反応が進行し、より高いエナンチオ選択性で

生成物が得られることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光学活性な有機硫黄、セレン化合物の合成とその不斉反応への応用ならびに遷移金属錯体を触媒とする有機ホウ素、ビスマス化合物を用いた不斉反応について述べたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 分子内に光学活性なオキサゾリン環を有する有機セレニドのジアステレオ選択的イミド化ならびに光学活性な有機リン化合物を用いる *meso*-環状ジスルフィドの不斉脱硫化反応を見出し、新規な光学活性有機カルコゲン化合物を合成した。これらの化合物は様々な不斉反応への応用が期待できる。

2. 光学活性な有機ジセレニドを用いた不斉 Baeyer-Villiger 酸化、光学活性なビナフチル骨格を有する環状スルフィドを用いたエポキシドの不斉合成ならびに光学活性有機セレノキシドを用いた有機ホスフィン化合物の不斉酸化による速度論的光学分割法を見出した。いずれも、これまであまり注目されてこなかった光学活性有機カルコゲン化合物や活性種を不斉合成に新しく応用した反応である。

3. パラジウム触媒を用いたアルコールの不斉アシル化や、ニッケル触媒存在下有機ボロン酸やグリニャール反応剤などのいわゆる硬い求核剤を用いた不斉アリル位置換反応を見出した。これらの反応は、いずれも遷移金属と有機ヘテロ原子間のトランスメタル化を鍵反応として含んでいる。

以上要するに、本論文は、有機ヘテロ原子化合物が関与した有機不斉反応の開発を行った成果をまとめたものであり、いずれの反応系においても、従来あまり注目されてこなかった有機ヘテロ原子を含む活性種や化合物を用いており、有機合成化学の観点から非常に興味深い。また、これまでに例のないタイプの不斉反応も数多く開発しており、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14年1月29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。