

## 審査の結果の要旨

論文題目 Stereoselective synthesis using 2,2'-disubstituted-1,1'-binaphthyls  
(2,2'-二置換-1,1'-ビナフチル類を用いる立体選択的合成反応)

氏名 川村真人

本論文は、軸不斉 2-アミノ-2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル(NOBIN)から誘導される  $C_1$  対称 2,2'-二置換-1,1'-ビナフチル類を用いた不斉合成反応に関する研究の成果について述べたものであり、以下の6章から構成されている。

第1章は序論であり、光学活性体の入手方法としての不斉合成の重要性、不斉合成の分類、不斉合成における不斉源としての光学活性 2,2'-二置換-1,1'-ビナフチル類、特に NOBIN 誘導体の位置付けについて述べるとともに、本研究の目的とその意義について述べている。

第2章では、*N*-アルキル化 NOBIN を不斉補助剤として用いたアリール酢酸エステルのジアステレオ選択的  $\alpha$ -アルキル化反応を試みている。エステルのリチウムエノラートと種々のヨウ化アルキルとの反応を行い、高ジアステレオ選択的に対応する  $\alpha$ -アルキル化体が得られることを見出している。窒素上のアルキル基の影響に関して検討を行い、基質の X 線構造解析の結果と反応の選択性との相関から、基質における分子内水素結合の存在が高い立体選択性の発現に必要であると考察している。また、本反応においてエノラートが立体選択的に生成していることを明らかにし、中間体の構造を提唱している。さらに、補助剤の除去反応が温和な条件下で進行し、補助剤が定量的に回収できることも示している。*N*-アルキル化 NOBIN の両光学活性体が入手容易であることから、本成果は望みの立体配置をもつ  $\alpha$ -アルキル化アリール酢酸類を得る方法として、合成的見地から意義が大きい。

第3章では、不斉補助剤としての *N*-アルキル化 NOBIN の有用性を拡張すべく、アクリル酸エステルの立体選択的 Diels-Alder 反応への展開を試みている。その結果、シクロペンタジエンとの反応において、エンド体が優先的に得られ、かつ高立体選択的に付加体が得られることを見出している。窒素上のアルキル基の影響を検討し、アルキル基が比較的小さい場合にはエンド付加におけるジアステレオ選択性が高く、かさ高いアルキル基を持つものでは、エキソ体生成物に高立体選択性が見られるという興味深い事実を明らかにしている。

第4章では、2-ヒドロキシ-2'-(2-ピリジルアゾ)-1,1'-ビフェニルを不斉補助剤とするアクリル酸エステルの異常なエキソ選択的不斉 Diels-Alder 反応について述べている。ルイス酸存在下このエステルにシクロペンタジエンを作用させたところ、エキソ付加物が優先的に、しかもエキソ付加体が高ジアステレオ選択的に得られることを見出している。一般に、アクリル酸エステルの Diels-Alder 反応はエンド付加体を優先的に与え、エキソ体が主生成物になったという報告は極めて少ない。この結果は、その中でも高立体選択性を示した初めての例であって、合成化学的に意義が大きい。フェニルアゾ基をもった基質を用いた場合や空配位座を1つしか持たないルイス酸を用いた場合には反応はエンド選択的であったことから、ピリジン窒素とエステルカルボニル酸素がルイス酸へ同時に配位した錯体が中間体であり、その構造がエキ

ソ選択性の発現に関与していると考察している。

第5章では 2-アリールアゾ-2'-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ビナフチルの合成とその不斉触媒反応への応用について述べている。アゾベンゼン類には遷移金属への配位性があることが知られているが、不斉配位子へと応用された例はない。また、アゾベンゼン類にはホクロミック性があることから、アリールアゾ部位をもつ配位子の開発は光スイッチング可能な触媒の開発につながる点で興味もたれる。このような背景から、初めての不斉アゾホスフィン配位子である 2-アリールアゾ-2'-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ビナフチルを合成した。本アゾホスフィン配位子をパラジウム触媒不斉アリル化反応に適用し、良好なエナンチオ選択性で反応が進行することを見出した。本配位子が紫外光の照射により異性化を引き起こすことを確認し、光照射を行った後に前述の不斉アリル化反応に適用したが、異性化の前後でエナンチオ選択性に変化は見られなかった。これは、本触媒反応においてはアリールアゾ基は中心金属に対して直接配位していないためであると考察している。選択性の光スイッチングは実現しなかったものの、本配位子は触媒反応に新たな概念を提示するものとして興味深い。

第6章では本論文の成果について要約し、今後の展望を述べている。

以上のように、NOBIN から誘導される新規不斉補助剤ならびに不斉配位子を開発している。その成果は、有機合成化学ならびに有機工業化学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。