

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 岡地 隆弘

序

本論文は 5 章からなる。第 1 章は緒論であり、研究の背景や目的が述べられている。第 2 章は、均一系ルイス酸と固体塩基であるゼオライトを組み合わせる使用することにより、 α -メチルスチレン類とパラホルムアルデヒドとのカルボニル-エン反応を効率良く進行させる合成法について述べている。第 3 章では、非常に不安定で単量体としての寿命が短いホルムアルデヒドガスを規則性ナノ細孔からなるゼオライト空間に吸蔵することで、不安定なホルムアルデヒドが室温においても数ヶ月間単量体として存在できることについて述べている。さらにこのホルムアルデヒド担持ゼオライトが第 2 章で述べた α -メチルスチレン類のカルボニル-エン反応、ピロールのモノヒドロキシメチル化反応、シリルエノールエーテルとのアルドール型付加反応を効率よく引き起こすことに関しても述べたものである。第 4 章は、ジルコニウム錯体、酒石酸誘導体、クメンヒドロペルオキシド酸化剤、およびゼオライトの組合せにより、世界で初めてホモアリルアルコール類を効率良くしかも高いエナンチオ選択性でエポキシ化することに成功したことを述べている。第 5 章で結論が述べられ、ゼオライトのもつナノメートルの規則正しい固体特異反応場が、従来の均一溶液系反応では困難であった種々の精密有機合成反応に、高い反応性、選択性を示し、優れた合成プロセスを新しく提供した成果が纏められている。

結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、18 世紀半ばから天然鉱物としてその存在が知られていたが、1950 年代に商業生産が開始され、純度の高いゼオライトが大量に、しかも安価に提供されるようになって、工業的な利用が一気に広がった。ゼオライトの用途は、吸着分離剤、除湿・乾燥剤、石油精製・石油化学用触媒、環境浄化剤、洗剤、抗菌剤、建材などの幅広い分野にまたがっている。したがって、ゼオライトは人間の快適な日常生活を続けていく面か

ら不可欠な機能性無機材料である。また現在も、合成の際に必要な鋳型剤の選択により、様々な細孔空間構造をもつゼオライト結晶をつくりだすトポロジ的興味による研究や、ゼオライトの機能の向上を目指した研究などが精力的に行われている。

土の成分と同じアルミノケイ酸塩で構成された安全な物質であるゼオライトの触媒材料としての用途は、従来高温条件下で行う石油精製・化学プロセスに重きがおかれていた。一方、有機反応の促進に有効な酸性や塩基性を有し、サブナノ～ナノメートル領域の均一な細孔空間により、吸着できる分子のサイズを選択する、いわゆる分子形状選択性を示す特徴は、高い効率や選択性を要求される精密化学品の合成の際に、より有効に活かされると考えられる。しかし、従来の有機合成化学において、ゼオライトはそれ程注目されることはなかった。本研究は、古くから知られていて汎用品でもあるA型ゼオライトやフォージャサイト型ゼオライトの化学的・物理的特性を巧みに活用して、高付加価値の精密化学品や医薬品の合成の際に利用できる有用な合成法を確立した。

第2章の「ルイス酸・ゼオライト共存型カルボニル-エン反応の開発」では、従来困難であった α -メチルスチレン誘導体とパラホルムアルデヒドとのカルボニル-エン反応が、均一系ルイス酸のトリフルオロボラン錯体と固体塩基として機能するA型ゼオライト (MS4A) の共存下でのみ円滑に進行し、対応するホモアリルアルコールを良好な収率で与えることを明らかにした。この反応では、用いたA型ゼオライトの細孔直径が0.4ナノメートルと小さいのに対して、共存するルイス酸のトリフルオロボラン錯体は分子サイズが遙かに大きく、塩基として機能するゼオライトに取り込まれることによる失活は受けずに、パラホルムアルデヒドのみを選択的に活性化するという、巧みな反応の活性化を行っている点に大きな特色が認められる。

第3章の「ホルムアルデヒド担持ゼオライト反応剤の開発」では、常温では反応性が非常に高く、容易に分解または自己重合するホルムアルデヒドを、フォージャサイト型ゼオライト (NaX, NaY) 細孔内に温和な条件下で吸着させると、ホルムアルデヒドは常温においても数ヶ月間安定に単量体として存在することを初めて見出した。ホルムアルデヒドが単量体として長期間安定に存在することは、ゼオライトに吸着させたホルムアルデヒドの固体¹³C-NMR測定によって確認された。更に興味深い点は、このホルムアルデヒド担持ゼオライト反応剤は、オレフィン化合物とのカルボニル-エン反応を速やかに起こし、高い収

率でホモアリルアルコールを生成することである。この成功により、第2章で必要としていた均一系ルイス酸(トリフルオロボラン錯体)を使用しなくても、同じ反応を起こすことが可能となった。したがって、無駄な反応剤を使用しない化学合成(グリーンケミストリー)が可能となり、本手法は、より次元の高い有機合成反応と評価できる。さらに、本ホルムアルデヒド担持ゼオライト反応剤は、含窒素芳香族化合物のピロールと反応し、モノヒドロキシメチル体のみを選択的に与えること、シリルエノールエーテル化合物とはアルドール型付加体を簡便に与えることなども明らかにしている。

第4章の「ホモアリルアルコールの触媒的不斉エポキシ化反応：新規光学活性ジルコニウム錯体の開発」では、第2章、第3章で述べた効率的なカルボニル-エン反応を利用して得られるホモアリルアルコールの触媒的不斉エポキシ化反応を検討した結果、ジルコニウムアルコキシド-酒石酸エステルまたは酒石酸アミド錯体を用いて、ホモアリルアルコールの触媒的不斉エポキシ化反応に初めて成功したことを述べている。この研究の興味深いことは、同じ絶対立体配置を有する不斉配位子(酒石酸エステル)を用いた場合でも、ジルコニウム原子と配位子分子の化学量論比が1/1と1/2では、生成するエポキシアルコールのエナンチオ選択性が逆転し、それぞれの反応条件を選択することで、高収率、高エナンチオ選択的に対応する光学活性エポキシドを与える点にある。更に、ラセミ体の第1級ホモアリルアルコールの速度論的光学分割へもこの触媒系が適用可能であることを明らかにした。本触媒的不斉エポキシ化反応を効率よく行うには、ゼオライト(MS4A)の共存が必須であり、ゼオライトの共存が反応性、エナンチオ選択性に大きな影響を与えることがわかり、キラルな触媒活性種の形成過程において、重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、最後に光学活性ジルコニウム錯体を用いた不斉エポキシ化反応の不斉誘導に関する反応機構も提案している。

結び

本論文の第2章の一部は、藤本克彦氏、第4章の一部は村井則夫氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。