

## 審査の結果の要旨

氏名 菊地 哲

本論文は、ホスフィン／ルイス酸複合系試薬を用いた新規合成手法の開発とその応用について述べたものであり、全8章より構成されている。

第1章は序論であり、有機合成化学における酸化反応と還元反応の特徴、トリフェニルホスフィンの特性、そして、複合系試薬の重要性を述べるとともに、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、ホスフィン／ルイス酸複合系試薬を用いた $\alpha$ -ブロモケトン、 $\alpha$ -ブロモチオエステルの Reformatsky 型反応を試み、その結果について述べている。反応条件の検討より、どちらの基質を用いた場合もトリ *o*-トリルホスフィンと四塩化チタンとの組み合わせ存在下、反応が円滑に進行することを見出している。さらに遷移状態を考察することによって、立体選択性についても議論している。本反応は、従来の亜鉛金属を用いる Reformatsky 型反応に比べ、高収率、高立体選択的に反応が進行することなど意義深い。

第3章では、前章で用いたアルデヒドの代わりに、新たな求電子剤としてアシル化剤であるチオエステルを用い、ホスフィン／ルイス酸複合系試薬を用いた自己型の還元的 Claisen 縮合型反応を試みている。種々の検討の結果、トリフェニルホスフィンと四塩化チタンの組み合わせによって、自己型の Claisen 縮合型反応が円滑に進行することを明らかにしている。さらに本反応は、同条件下、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンチオール由来の $\alpha$ -ブロモチオエステルを求核種として用いることで、従来の強塩基性条件下では困難であった、単一の交差型縮合生成物を得ることに成功している。

第4章では、第2章、第3章に引き続き、 $\alpha$ -ブロモチオエステルを求核種として用い、求電子種にイミンを用いた、ホスフィン／ルイス酸複合系試薬を用いる還元的 Mannich 型反応を試みている。検討の結果、トリフェニルホスフィンと四塩化チタンの組み合わせをアセトニトリル中で作用させることで、反応が円滑に進行することを見出している。本反応では、これまで報告例の少なかった *anti* 体の $\beta$ -アミノカルボニル化合物を優先的に得ることができ、含窒素化合物の合成法として、有機合成化学への大いなる貢献が期待される。

第5章では、トリフェニルホスフィンのみを用いた、 $\alpha$ -ブロモカルボン酸とイミンとの[2+2]型のカップリング反応による $\beta$ -ラクタム形成反応を試みている。専ら $\beta$ -ラクタムを得るのに用いられている *cis* 選択的な反応である Staudinger 反応とは異なり、*trans* 選択的に生成物を得ることができ、有機合成化学上有用性の高い反応であり意義深

い。

第6章では、これまで用いてきた $\alpha$ -ブロモカルボニル化合物以外の基質を用いた反応への適用を目指し、本ホスフィン/ルイス酸複合系試薬を用いて、1,2-ジカルボニル化合物の還元反応を試みている。種々の条件を検討した結果、トリフェニルホスフィンと臭化アルミニウムとの組み合わせ存在下、様々なタイプの1,2-ジカルボニル化合物の還元反応が円滑に進行することを見出している。さらに本反応は、溶媒系に合わせて、ルイス酸を使い分けることができ、状況に合わせた有機合成を行えることも明らかにしている。

第7章では、本ホスフィン/ルイス酸複合系試薬を用いたスルホキシドの脱酸素化反応を試みている。条件の最適化を行った結果、トリフェニルホスフィンと四塩化チタン存在下において最も円滑に反応が進行することを見出している。さらに、この反応を応用し、ホスフィンのラセミ体の速度論的光学分割を試みている。光学活性なホスフィンには、不斉補助基や不斉配位子として有用性が高い化合物群ではあるが、比較的入手が困難である。そのため、本反応は、その入手法の一つとして今後の発展が期待される。

第8章は本論文の総括であり、見出した反応の有用性、本ホスフィン/ルイス酸複合系試薬の有効性を述べるとともに、将来展望を述べている。

以上のように、炭素-炭素結合生成から官能基変換反応まで、ホスフィン/ルイス酸複合系試薬を用いた様々な反応の開発に成功している。これらの反応は、従来法にはない特徴を有しており、その成果は有機合成化学および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。