

審査の結果の要旨

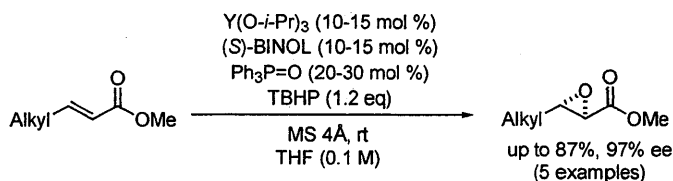
氏名 寛 広 行

α, β -不飽和カルボニル化合物に対する触媒的不斉エポキシ化反応は有機合成化学における重要な反応の一つである。反応性の高い α, β -不飽和ケトンに対する触媒的不斉エポキシ化反応は数多く報告されているものの、生成物がより有用であると考えられる α, β -不飽和エステルに対する触媒的不斉エポキシ化反応は、その基質の反応性が低いため報告例が少ない。寛 広行は希土類錯体の高い反応性及び Biphenyldiol 型配位子の構造的多様性を活用し、これまで困難であった α, β -不飽和エステルに対する触媒的不斉エポキシ化反応を達成すべく研究を開始した。

1. BINOL 配位子を用いた α, β -不飽和エステルの触媒的不斉エポキシ化反応の開発

寛 広行は、 α, β -不飽和ケトンや α, β -不飽和アミドの系で有効であった RE (rare earth) -(S)-BINOL 錯体の中心金属及び添加剤の検討をすることで、反応性の低い α, β -不飽和エステルの触媒的不斉エポキシ化反応にも適用できるのではないかと考えた。実際に中心金属としてルイス酸性の高い希土類金属である Y を使い、添加剤として中心金属に対し 2 当量の $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ を用いた際に、基質の適用範囲は β -アルキル置換の α, β -不飽和メチルエステルに限定されるものの、良好な収率及び不斉収率で目的物である α, β -エポキシエステルを得ることに成功した。

Scheme 1. Catalytic asymmetric epoxidation of α, β -unsaturated esters using Y-(S)-BINOL- $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (1:1:2) complex



2. 効率的な α, β -不飽和エステルの触媒的不斉エポキシ化反応の開発を指向した新規 Biphenyldiol 型配位子の開発

基質一般性の高い α, β -不飽和エステルの触媒的不斉エポキシ化反応の確立を目指し、更なる検討を行った。反応の遷移状態の考察により、これまで用いてきた BINOL 型の配位子に比べて立体的に小さい Biphenyldiol 型の配位子を用いることで、反応性の改善が出来るのではないかと考えた。検討の結果、Biphenyldiol 型配位子のリンカー部位に酸素原子を挿入したリガンドを用いるこ

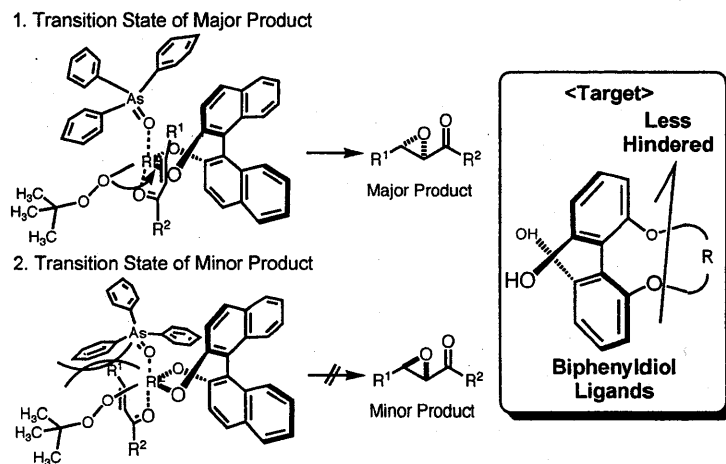


Figure 1. Postulated transition state of catalytic asymmetric epoxidation.

討の結果、Biphenyldiol 型配位子のリンカー部位に酸素原子を挿入したリガンドを用いるこ

