

審査の結果の要旨

氏 名 服 部 岳

学位論文研究において、「銅触媒による不斉プロパルギル位置換反応の開発」を題材として研究を行った。

第1章では、銅錯体を化学量論的及び触媒的に用いた末端アセチレンの分子変換反応について概観し、本論文の研究背景について述べている。遷移金属触媒を用いた触媒的アリル位置換反応は、対応するエナンチオ選択的な合成反応を含めて、現在では最も信頼性のある有用な合成反応の一つとなっている。対照的に、遷移金属錯体を用いた触媒的プロパルギル位置換反応は、位置選択性による反応制御の困難さのため開発が遅れていた。最近になり、エナンチオ選択的な触媒的プロパルギル位置換反応が報告されるようになったが、その報告例はルテニウム錯体を触媒として利用した炭素求核試薬を用いた反応系に限られてきた。本研究では、ルテニウム錯体以外の他の遷移金属錯体を触媒として用いる事により、ヘテロ原子求核試薬を用いたエナンチオ選択的プロパルギル位置換反応の開発に取り組んだ。

第2章では、銅触媒を用いたエナンチオ選択的プロパルギル位アミノ化反応の開発に成功した研究成果について述べている。触媒量の銅錯体及び光学活性ジホスフィン配位子存在下、種々のプロパルギルアセテートとアミンとの反応により、プロパルギルアミンが高収率かつ高エナンチオ選択性で得られることを見出した。これはエナンチオ選択的プロパルギル位アミノ化反応を達成した初めての例である。幾つかの実験結果及び理論計算の結果は、これまで提唱されてこなかった新しい有機金属錯体である銅アレニリデン錯体を反応中間体として経由して進行する新しい触媒反応であることを示唆していた。

第3章では、速度論的光学分割によらないラセミ体のエチルエポキシドの不斉開環反応の開発に成功した研究成果について述べている。触媒量の銅錯体及び光学活性ジホスフィン配位子存在下、種々のエチルエポキシドとアニリン誘導体との反応により、エチル基を有するアミノアルコールが高収率かつ高エナンチオ選択性で得られることを見出した。本反応は、速度論的光学分割

によらないラセミ体のエチニルエポキシドの不斉開環反応であり、目的物である光学活性アミノアルコールが 100%近い収率で非常に高いエナンチオ選択性で合成することができる有機合成化学的に優れた不斉触媒反応である。

第4章では、プロパルギルアミノ化反応及び環化付加反応を連続的に用いた不斉合成反応の開発に成功した研究成果について述べている。触媒量の銅錯体及び光学活性ジホスフィン配位子存在下、種々のプロパルギルアセテートとペンタジエニルアニリンとを反応させることにより、連続的な不斉反応が進行し、テトラヒドロイソインドール誘導体が高収率、高ジアステレオおよびエナンチオ選択性で得られることを見出した。本反応は、単一の銅触媒を用いた全く異なる二種類の触媒反応を順序良く効率的に進行させることにより、比較的単純な反応基質から一段階で、ジアステレオ及びエナンチオ選択性が制御された複雑な化合物を高収率で得ることに成功した例である。

第5章では、本論文の総括と今後の展望について述べている。

以上、本論文ではエナンチオ選択的な不斉プロパルギル位アミノ化反応を初めて達成すると共に、その反応機構に関して詳細な検討を加えることにより、銅触媒を用いた新しい有機合成反応の開発に成功した研究成果について述べている。本論文で得られた知見は有機合成化学の更なる発展に大きく寄与するものである。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。