

論文審査結果の要旨

氏名 小久保雅也

本論文は、スカンジウム・銅錯体を用いる水溶液中での触媒的有機合成反応に関する研究について、四章に渡り述べたものである。

まず第一章では、スカンジウム触媒存在下、ホルムアルデヒド水溶液を用いる水溶媒中でのケイ素エノラートのヒドロキシメチル化反応について述べている。すでに、ルイス酸-界面活性剤-一体型触媒 (LASCs) を用いると水溶媒中で疎水的な反応場が形成されることが知られているが、水溶性の高い基質を用いると反応はあまり進行しないことが実験的に示されている。本論文はこの問題に取り組み、最も水溶性の高い有機化合物の一つであるホルムアルデヒドを用いたヒドロキシメチル化反応を検討し、触媒にスカンジウムトリドデシルサルフェート ($\text{Sc}(\text{DS})_3$) - 光学活性ビピリジン配位子を用い、ケイ素エノラートの不斉ヒドロキシメチル化を検討している。種々反応条件を検討した結果、過剰量 (5 当量) のホルムアルデヒドを用いることで反応は円滑に進行すること、種々のケイ素エノラートを用いても良好な収率・選択性で目的とするヒドロキシメチル化体を得られることを明らかにしている。さらに、水溶媒中での不斉触媒の可能性を探索するために種々の不斉配位子の探索を行い、N-オキシド配位子が良好な結果を与えることを見いだしている。水溶媒中で不斉環境を維持するためには多点で金属と相互作用することができる配位子の構造が重要であること、また、ルイス酸とホルムアルデヒド (ルイス塩基) の相互作用によって、水溶性のホルムアルデヒドが疎水場にとどまることが重要であることを述べている。

第二章では、フッ化スカンジウムを用いる水系溶媒中のケイ素エノラートのヒドロキシメチル化反応について述べている。本論文は、フッ化スカンジウムの水溶液中での触媒作用を初めて示し、ケイ素エノラートのヒドロキシメチル化反応が円滑に進行することを述べている。

続いて第三章では、スカンジウム触媒を用いる水溶媒中でのNazarov型反応について述べている。本論文は、この反応において中間体のオギザリルカチオンを水で捕捉することができれば、新たなNazarov型反応が行えるという仮説を立て、検討を行っている。反応基質に2-アルコキシ1,4-ペンタジエン-3-オン誘導体を用い、触媒にSc(DS)₃を用いて反応を検討した結果、予想した通り中間体のオギザリルカチオンが水で捕捉された化合物と、Nazarov環化した化合物が混合物として得られることを見いだしている。種々条件検討を行った結果、水付加体の生成は反応濃度に依存し、反応濃度が低いほど水付加体が選択的に生成することを明らかにし、良好な収率で水付加体のみを得る最適条件を見いだしている。さらに、水以外の反応剤で中間体カチオンを捕捉することを考え、さまざまな求核剤を検討し、本反応系にジイソプロピルアミンを添加すると、水付加体はまったく得られず、通常のNazarov反応が進行した化合物が良好な収率で得られることを明らかにしている。さらに、種々の不斉配位子を用いて検討を行い、光学活性ビピリジン配位子の誘導体を用いると、不斉収率は32% eeながら有意の不斉誘起が水中で起こることを見いだしている。

最後に第四章では、界面活性剤一体型銅触媒を用いるメソエポキシドの不斉開環反応について述べている。反応性の高い水溶媒中で不斉触媒の構造を維持するためには、先に述べたような光学活性ビピリジン配位子やN-オキシド配位子のような金属と多点相互作用するような配位子を用いることが重要である。このように多点相互作用する配位子は、用いる中心金属の違いによってさまざまな錯体を形成することが予想される。そこで、本論文では、メソエポキシドの不斉開環反応を例に取り、中心金属の違いによる錯体構造の変化について検討している。種々金属のLASCを合成し、ビピリジン配位子を用いたスチルベンオキシドのアニリン誘導体による開環反応を検討した結果、スカンジウム・銅・亜鉛触媒の高い反応性を明らかにしている。また、スカンジウムと銅・亜鉛を用いた時に生成物の立体化学が反転することを見だし、この違いを説明するためにスカンジウムと銅の臭化物とビピリジン配

位子より水系溶媒中で得た結晶のX線結晶構造解析を行っている。その結果、スカンジウム錯体は7配位構造、銅触媒は5配位構造をとっていることを明らかにし、この錯体構造の違いによって生成物の立体化学が反転することを説明している。次に、銅触媒を用いた反応基質一般性を検討し、メソエポキシドとしてスチルベンオキシド誘導体を用いるとアニリン・インドールいずれの求核剤を用いても良好な収率・選択性で目的物が得られることを明らかにしている。さらに、本反応は、有機溶媒中で行うよりも水溶媒中で行う方が反応速度の向上することも示している。

以上、本論文は、水溶液中での有機反応に関する極めて重要な知見を得たものであり、有機合成化学、触媒化学の分野に貢献するところ大である。また、研究内容に関しては共同研究で行ったが、当人の貢献が極めて高い。よって、博士（理学）の学位に値するものと判定した。