

審査の結果の要旨

氏名 池田将啓

学位論文研究において「異種触媒を用いた協奏的不斉合成反応の研究」を題材として研究を行った。

第一章では、異種触媒を用いた協奏的触媒反応及びプロパルギル位置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。近年、有機化学の分野において、従来の単一触媒系では不可能であった反応を実現するために異なる複数の触媒を協奏的に用いる反応の研究が行われるようになってきている。協奏的触媒反応とは、二種類の異なる触媒がそれぞれ独立して異なる基質を活性化して、生成した中間体同士が反応することで目的物生成物を与える反応である。しかしながら、協奏的触媒反応においては、二種類の触媒をそれぞれの反応性を互いに阻害することなく、適切に制御することは容易ではなく、その成功例はこれまで極めて限られている。一方で、2000年に当研究グループでは、触媒量の硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、末端アルキン部位を有するプロパルギルアルコールと種々の求核剤を反応させることで、対応するプロパルギル位置換生成物が高収率で得られることを見いだした。さらに2005年に、光学活性硫黄架橋配位子を有する二核ルテニウム錯体を触媒に用いることで、アセトン求核剤とする高エナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応を達成した。これは、高エナンチオ選択的不斉プロパルギル位置換反応を達成した世界初の成功例である。しかしながら、高エナンチオ選択的プロパルギル位置換反応の成功例は今日まで極めて少なく、これらの反応において、用いることのできる求核剤には多くの制限があった。そこで、本研究において、従来用いることの出来なかった求核剤であるアルデヒドと β -ケトエステルを使用することを目的として、協奏的触媒反応の概念を導入することで新たな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。

第二章では、触媒量の硫黄架橋二核ルテニウム錯体と光学活性アミン共存下、プロパルギルアルコールとアルデヒドとの反応により、高収率且つ最高 99% ee の高エナンチオ選択的にプロパルギル位アルキル化生成物を得ることに成功し

た研究成果について述べている。本反応は、プロパルギルアルコールによるアルデヒドの不斉プロパルギル化を達成した初めての例であり、有機触媒とルテニウム錯体を同時に共存させた時にのみ特異的に進行する協奏的不斉合成反応である。遷移金属触媒であるルテニウム錯体とプロパルギルアルコールから系中で生成したアレニリデン錯体と、有機触媒である光学活性アミンとアルデヒドとから系中で生成したエナミンとの反応が鍵となっており、単一の触媒系では達成できなかった、アルデヒドを求核剤として用いた炭素-炭素結合生成反応を可能にした。

第三章では、ルテニウム錯体と有機触媒を用いた協奏的触媒反応によって、ジエナミン中間体を求核剤とした α,β -不飽和アルデヒドのエナンチオ選択的プロパルギル化反応を達成した研究成果について述べている。得られた生成物は様々な官能基へと変換可能な末端アルキン部位及び α,β -不飽和アルデヒド部位を有していることから有機合成化学的に有用である。

第四章では、触媒量のルイス酸と光学活性アミン共存下、内部アルキン部位を有するプロパルギルアルコールとアルデヒドとの反応により、高収率且つ最高 98% ee の高エナンチオ選択的にプロパルギル位アルキル化生成物を得ることに成功した研究成果について述べている。これまでのルテニウムアレニリデン錯体を鍵中間体とする反応系では用いることの出来なかった、内部アルキン部位を有するプロパルギルアルコールを基質に用いた高エナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応である。

第五章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体と光学活性なオキサゾリン配位子を有する銅錯体共存下、プロパルギルアルコールと β -ケトエステルとの反応により、高収率且つ最高 95% ee の高エナンチオ選択的にプロパルギル位アルキル化生成物を得ることに成功した研究成果について述べている。本反応はこれまでとは異なり、ルテニウム錯体と銅錯体という異種金属触媒共存下でのみ特異的に進行する協奏的不斉合成反応であり、成功例も限られている異種金属触媒を用いた協奏的不斉合成反応の新たな手法を提示したものである。

第六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、ルテニウム錯体とは異なる触媒を共存させることにより求核剤を活性化する協奏的触媒反応という概念を導入することで、従来用いることの出来なかったアルデヒドや β -ケトエステルを求核剤として用い、エナンチオ選択的プロパルギル位アルキル化反応を達成した。本研究は新たな不斉プロパルギル位置換反応を達成しただけでなく、成功例も限られている異種触媒共存下でのみ特異的に進行する協奏的不斉合成反応の新たな成功例を示したものである。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。