

Title	Utilization of Cyclodextrins in the Oxidation Reaction of Olefins and Alcohols, and the Ring-opening Reaction of Epoxides in Aqueous Media
Author(s)	胡, 英
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37078
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	と 胡	えい 英
学位の種類	理	学 博 士
学位記番号	第	9 0 4 6 号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日	
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当	
学位論文題目	Utilization of Cyclodextrins in the Oxidation Reaction of Olefins and Alcohols, and the Ring-opening Reaction of Epoxides in Aqueous Media (水溶液中でのオレフィン、アルコールの酸化反応およびエポキシドの開環反応におけるシクロデキストリンの利用に関する研究)	
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 成年 (副査) 教授 花房 昭静 教授 村田 一郎	

論 文 内 容 の 要 旨

シクロデキストリン (CD) は D-グルコースの 1, 4- α 結合によって構成されている環状化合物であり、芳香族化合物、脂肪族化合物、有機金属錯体、不活性ガス、各種イオンなど無極性化合物から極性化合物まで、多種類の化合物をその空洞内に取り込み、包接化合物を形成する。また、CD環の内側が比較的疎水性であり、外側が親水性であるため、CDは水溶性である。更に、CDはキラリティを持っている。

CDのこのような性質を有機化学反応へ利用しようとする研究が多く行われ、いろいろな反応系においてCDの包接作用に基因した効果が見いだされているが、今迄に報告されたCDが関与する化学反応は殆ど希薄な溶液中でしか行われていない上に、CDも量論量あるいは過剰に使用されている。そのため、CDを有機合成の目的に利用するのはまだ現実的には困難である。また、CDを不斉源とする不斉合成においてもまだ満足できる結果は得られていない。以上の諸点から、著者は有機合成への利用を中心にCDの触媒作用について研究を行った。

まず、溶媒に水が使われている反応系へのCDの利用から検討を始め、Wacker法による長鎖オレフィンの酸化反応及び次亜塩素酸ナトリウムによるベンジルアルコール類の酸化反応にCDを添加すると、CDが効率のよい逆相間移動触媒として作用することを見いだした。長鎖オレフィン及びベンジルアルコールは水に不溶または微溶であるため、水溶媒中で酸化されにくいのが、反応系に触媒量のCDを存在させると、これらの基質が円滑に酸化された。この反応系には有機溶媒が含まれていないので、生成物の単離も極めて容易に行える。更に、CDの空洞内に包接されうる基質のみが反応に関与するので、CD触媒の高い基質選択性も認められた。

次に、CDを反応の場として利用することを目的に過酸化水素によるオレフィンの不斉エポキシ化反応及び水素化ホウ素ナトリウムによるエポキシドの開環反応について検討した。まず、オレフィンのエポキシ化反応では、不斉収率は余り高くないものの、得られたエポキシドが旋光性を示すことから、CDの不斉場の中でエポキシ化反応が立体選択的に進行しうることを明らかにし、次いで、水素化ホウ素ナトリウムによるエポキシドの開環反応では、エポキシドの開環の位置選択性が規制できること、エポキシドが光学活性である場合には、そのラセミ体が開環反応の過程において光学分割されることも見だし、CDが相当大きな不斉認識能力を持つことを明らかにした。

本研究により、CDが優れた有機合成の触媒として利用できうることを示すと共に、CDが触媒として関与する反応には次に記す有機合成上の大きな長所が期待できることも実例で明確にした。

1) CDは、有機合成に現在広く利用されているクラウンエーテルやアルキルアンモニウム塩などと逆の作用、即ち逆相間移動触媒として水中での有機合成を可能にする。2) 反応が水溶液中で行われ、有機溶媒を必要としないので、反応系からの生成物の分離が極めて容易である。3) 他の系では達成しにくい、基質に対しての形状選択的な反応がCDの包接作用を利用することにより可能になる。4) 包接により基質の反応点を制御できるので、位置選択的な反応が行いうる。5) CDの不斉場を利用した立体選択的な反応が可能である。

論文の審査結果の要旨

本論文は、物質合成を目的とした有機化学反応へのシクロデキストリンの利用と水溶液中での新しい合成反応についての研究結果がまとめられたものである。

近年の有機合成においては、合成のファイン化指向を受けて、より高度な選択性を示す反応の開発が強く望まれ、新規な機能を示す反応試剤や反応を選択的に規制する反応場の研究が盛んに行われている。

胡君はシクロデキストリンの特性を利用した新しい反応系の開発を、有機合成の観点から検討し、シクロデキストリンが逆相間移動触媒として作用するオレフィンの酸化反応およびシクロデキストリンが立体規制を行う反応場として動くエポキシドの開環反応など水を溶媒とする利用価値の高い有機合成反応を見いだした。即ち、シクロデキストリンがその疎水性空洞に有機物を包接し、水中に引き込む性質を利用して、Wackerプロセスによる長鎖オレフィンの酸化と次亜塩素酸ナトリウムによるベンジルアルコール類の酸化を触媒量のシクロデキストリンを用いることにより実現した。また、シクロデキストリンの不斉環境を利用して、オレフィンの不斉エポキシ化およびエポキシドラセミ体の開環反応における速度論的分割を実現した。更に、上記の反応においてシクロデキストリンが、他の反応系では達成が困難である、基質選択性を示すことも明らかにした。

以上、本研究における胡君のこれらの発見は、有機合成反応として興味が持たれる上に、従来の相間移動触媒とは異なり、シクロデキストリンを用いることによって、水溶液中での有機反応が可能となることから、これまで用いることが出来なかった水溶性の種々の試薬を使った選択性の高い新規な有機反応が実

現できる可能性を示したもので、この点からも意義深く、よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。