



Title	Studies on the Asymmetric Oxidation of Alkanes Using Chiral Manganese Complex Catalysts
Author(s)	野路, 悟
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42442
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	野 路 悟
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 3 1 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成13年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Studies on the Asymmetric Oxidation of Alkanes Using Chiral Manganese Complex Catalysts (光学活性マンガン錯体触媒を用いるアルカンの不斉酸化反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 橋 俊 一 (副査) 教 授 谷 一 英 教 授 戸 部 義 人

論 文 内 容 の 要 旨

医薬、農薬等の合成において、近年、光学活性体の選択的合成の重要性が高まり、それらの効率の良い合成法の開発が望まれている。触媒量の不斉源を用いて大量の光学活性化合物を得ることのできる触媒的不斉反応は、光学活性化合物の合成法として急速に発展してきた有力な手法であり、実用レベルの反応も開発されている。様々な有機化合物にエナンチオ選択的に酸素官能基を導入する触媒的不斉酸化反応は、オレフィンやスルフィドといった反応性の高い有機化合物に対して様々な手法が開発されてきた。しかしながら、アルカンのような反応性の低い σ -C-H結合を対象とする触媒的不斉酸化は未開拓の分野であり、依然として解決されない重要なテーマの一つである。本論文は光学活性マンガン錯体を用いるアルカンの触媒的不斉酸化反応に関する研究について記述したものである。

1章は序章で本研究の背景とその意義について述べた。

2章では、光学活性マンガン錯体を用いるアルカンの光学活性ケトンへの不斉酸化反応について述べた。光学活性ケトン類は有機合成上重要な合成中間体の一つであり、その新規合成法の開発が望まれる。筆者は本研究において、以下の3種類の新規光学活性ケトン合成法を開発した。

第1は、光学活性マンガン錯体を触媒として用いた、対称面を有する基質のエナンチオ場選択的酸化による光学活性ケトン合成である。対称面を有する基質の酸化的非対称化による手法を用いることで、アルカンの光学活性ケトンへの新規不斉酸化反応を見出した。本手法は、最近、HIV分解酵素として注目されているCrixivan®の重要な合成中間体となる2-ヒドロキシ-1-インダノンの新規合成法となる。

第2に、光学活性マンガン錯体を触媒として用いる、ラセミ体の基質の速度論的分割による新規光学活性ケトン合成に成功した。

第3にマンガン触媒を用いるシリルエーテル類のケトン類への直接酸化を見出した。シリル基はアルコール類のヒドロキシル基の有用な保護基として広く用いられ、一般にヒドロキシル基をシリル基で保護したシリルエーテル類のケトン類への変換は、シリル基の脱保護、次いでアルコールの酸化といった2段階のプロセスが必要である。本手法は、上記プロセスの短縮につながる。更に、筆者は、本手法を不斉反応へと応用し、光学活性マンガン触媒を用いる不斉酸化反応により、光学活性ケトン類への新規合成法を見出した。

第3章では、新規光学活性マンガン錯体の合成及び、それを用いたアルカン及びオレフィンの不斉酸化反応に関する研究について述べた。アルカンのC-H結合の不斉酸化において、更に高い立体選択性の達成を目的とし光学活性

な架橋鎖を有する新規光学活性マンガン錯体の設計および合成を行った。また、合成した新規光学活性マンガン錯体触媒を用い、アルカンの不斉ヒドロキシル化反応及び、オレフィンの不斉エポキシ化反応を検討した結果、本触媒が有用な酸化触媒であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

アルカンの触媒的不斉酸化反応はアルカンの σ -C-H 結合へ直接酸素官能基を立体選択的に導入できる手法であり、生体内ではシトクロム P-450 酵素によって行われているが、合成化学的には未解決の重要な課題の一つである。本論文は光学活性マンガン錯体を用いるアルカンの光学活性ケトンへの新規不斉触媒的酸化反応に関する研究について記述したものである。

筆者はアルカンの光学活性マンガン錯体触媒を用いる不斉酸化反応の開発に成功している。第一に、対称面を有するアルカンのエナンチオ場選択的酸化による光学活性ケトンの合成法を見出している。本手法を用いると HIV 分解酵素阻害剤として注目されている Crixivan の重要な合成中間体である 2-ヒドロキシ-1-インダノン効率よく合成できる。第二に、ラセミ体のアルカンの速度論的分割による光学活性ケトン合成法を見出している。第三に、シリルエーテルの光学活性ケトンへの不斉酸化反応を見出している。シリル基はヒドロキシル基の有用な保護基として広く用いられており、一般にシリルエーテル類のケトン類への変換はシリル基の脱保護、酸化の二段階のプロセスが必要であるが、本手法は一段階で行う新規不斉合成法を提供するものである。

さらに、筆者は不斉触媒反応において反応場の立体制御に必要不可欠な新規光学活性遷移金属錯体として、架橋鎖を有する新規光学活性マンガン錯体を設計、合成し、これがアルカンの不斉ヒドロキシル化反応および、オレフィンの不斉エポキシ化反応に有用であることを明らかにしている。

以上本論文は、アルカンの光学活性ケトンへの酸化触媒反応を開発したものであり有機合成化学の分野に大きく貢献しており、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。