OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	DEVELOPMENT OF NOVEL ASYMMETRIC SYNTHESIS OF HETEROCYCLES USING NITRIDOMANGANESE COMPLEXES AS A NITROGEN SOURCE
Author(s)	西村, 政昭
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43392
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	西村政昭（にしむらまさあき）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第16986号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	DEVELOPMENT OF NOVEL ASYMMETRIC SYNTHESIS OF HETEROCYCLES USING NITRIDOMANGANESE COMPLEXES AS A NITROGEN SOURCE （マンガンニトリド錯体を窒素源とするヘテロ環化合物の新不斉合成法の開発）
論文審査委員	（主査） 教授 小松 満男 （副査） 教授 甲斐 泰　教授 大島 巧　教授 野島 正朋 教授 城田 靖彦　教授 平尾 俊一　教授 新原 皓一 教授 田川 精一　教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、光学活性マンガンニトリド錯体をN1ユニット導入試剤とするヘテロ環化合物の新しい不斉合成法に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論三章、および総括から構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、特に、これまでに知られているN1ユニット移動反応によるヘテロ環合成の研究例を示し、その問題点について述べた。さらに本研究の概略についても併せて示した。

第1章では、ニトリド錯体の活性化剤として安価で入手容易なスルホン酸塩化物を用いて、光学活性ニトリド錯体とオレフィンとの反応を行うことにより、キラルな*N*-スルホニルアジリジンが合成できることを見出した。また、活性化剤を選択することにより本法を合成化学的に有用な*N*-無置換アジリジンの前駆体の合成に利用できることを明らかにし、得られたアジリジンが光学活性*N*-無置換アジリジンに変換できることも示した。

第2章では、ニトリド錯体の活性化剤としてカルボン酸塩化物を用いることにより、光学活性マンガンニトリド錯体とオレフィンから一段階でキラルなオキサゾリンが合成できることを見出した。また、本反応が様々なスチレン誘導体に適用でき、特に、トランス置換スチレン誘導体との反応では、高いエナンチオ選択率が発現することを明らかにした。さらに、得られた知見を基に反応経路に関する考察を行い、本オキサゾリン化がアジリジンの異性化を経て進行する可能性が高いことを見出した。加えて、得られたオキサゾリンが、合成化学的に有用な光学活性β-アミノアルコールへ容易に変換できることを示した。

第3章では、ニトリド錯体と共役ジエンとの反応をスルホン酸無水物の共存下で行うことにより、[2+1]型の生成物であるアルケニルアジリジンが選択的に合成できることを明らかにした。また、活性化剤としてカルボン酸塩化物を用いるとアルケニルオキサゾリンの合成に応用できることを見出した。さらに、この反応を光学活性なニトリド錯体を用いて行うと、共役ジエンとN1ユニットによる新規なアルケニルアジリジンの不斉合成へ展開できることを示した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、光学活性マンガンニトリド錯体をN1シントンとして用いることにより、オレフィン類から簡便にキラルなアジリジン、オキサゾリンおよびアルケニルアジリジンを合成する新規な手法を見出したことについて述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ニトリド錯体をN1ユニット導入試剤として捉え、光学活性マンガンニトリド錯体とオレフィン類との反応による含窒素ヘテロ環化合物の新しい不斉合成法の開発を目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)ニトリド錯体の活性化剤として安価で入手容易なスルホン酸塩化物を用いて、光学活性マンガンニトリド錯体とオレフィンとの反応を行うことにより、光学活性な*N*-スルホニルアジリジンが合成できることを明らかにしている。さらに、本系の反応条件の検討を行い、過塩素酸銀の添加が化学収率、不斉収率の向上に重要であることを見出している。

(2)スルホン酸塩化物を活性化剤とする不斉アジリジン化において、塩化2-トリメチルシリルエタンスルホニル(SESCl)を活性化剤として用いることにより、本法を合成化学的にさらに変換が容易な*N*-無置換アジリジンの前駆体の合成に利用できることを明らかにし、得られたアジリジンを光学純度を保持したまま*N*-無置換アジリジンに誘導できることも示している。

(3)ニトリド錯体の活性化剤としてカルボン酸無水物を用いることにより、光学活性マンガンニトリド錯体とオレフィンから光学活性なオキサゾリンの合成に成功している。本反応は、オレフィン、酸塩化物、N1ユニットの[2+2+1]型の三成分カップリングによる新しい簡便な光学活性オキサゾリンの不斉合成法である。

(4)酸無水物を活性化剤とする光学活性オキサゾリンの合成は、基質として様々なスチレン誘導体に適用でき、特に、トランス置換スチレンとの反応では、高いエナンチオ選択率が発現することを見出している。

(5)酸無水物を活性化剤とするオレフィンの不斉オキサゾリン化について、得られた知見を基に反応経路に関する考察を行い、本オキサゾリン化がアジリジンの異性化を経て進行する可能性が高いことを示している。

(6)ニトリド錯体と共役ジエンとの反応をスルホン酸無水物の共存下で行うことにより、[2+1]型の生成物であるアルケニルアジリジンが選択的に合成できることを明らかにしている。また、活性化剤としてカルボン酸塩化物を用いるとアルケニルオキサゾリンの合成に応用できることを見出している。

(7)光学活性ニトリド錯体と共役ジエンとの反応により、アルケニルアジリジンの不斉合成に成功している。本反応は、共役ジエンとN1ユニットによる新規な光学活性アルケニルアジリジンの合成法である。

以上のように、本論文は、合成化学的に利用された例がほとんどない光学活性マンガンニトリド錯体をN1シントンとし、オレフィンから光学活性なヘテロ環を簡便に構築できることを明らかにしており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は、生理活性物質や機能性材料などとして有用である光学活性なアジリジンやオキサゾリンの新合成法として、有機合成化学の分野に多大な貢献をするものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。