

Title	パラジウム触媒を用いる2,3-アレニルホスフェートの不斉求核置換反応に関する研究
Author(s)	西田, 将之
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49607
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	にし だ まさ ゆき 西 田 将 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 23008 号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	パラジウム触媒を用いる2,3-アレニルホスフェートの不斉求核置換反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 直田 健 (副査) 教授 戸部 義人 教授 真島 和志 准教授 今田 泰嗣

論文内容の要旨

軸不斉を有する光学活性アレン化合物は、生理活性を有する天然物の基本骨格、あるいは合成中間体として有用であり、その一般的で実用的な不斉合成法の開発は有機合成化学における重要な課題の一つである。本論文は、光学活性2,3-アレニル化合物の合成法として、パラジウム触媒を用いた2,3-アレニルホスフェートの炭素および窒素求核剤による不斉求核置換反応の開発研究について記述したものである。

第1章では、光学活性アレンの合成反応の背景と意義、及び反応開発の戦略について述べた。

第2章では、炭素求核剤を用いた2,3-アレニルホスフェートの不斉アルキル化反応について述べた。光学活性配位子として、軸不斉を有する二座のピフェニルホスフィンの構造と生成物の光学収率の相関関係を検討した結果、二面体角の狭いSEGPHOSあるいはDTBM-SEGPHOSが高いエナンチオ選択性を示すことを明らかにし、最高99% *ee*の光学収率を達成した。

第3章では、窒素求核剤を用いた2,3-アレニルホスフェートの不斉アミノ化及びアミド化反応について述べた。アミンおよびアミド化合物と反応させることで、高いエナンチオ選択性で光学活性アレニルアミンを得る手法を示した。詳細な機構研究により、基質に対して光学活性なパラジウム触媒が酸化的付加する際に進行する速度論的分割、および速い平衡で存在するキラルなメチレン- π -アリアル中間体への求核

剤の付加による動的速度論的分割により進行することを明らかにした。

第4章では、連続不斉誘起による光学活性ビスアレニルアミン類の合成反応について述べた。第一級アミンによる連続アレニル化反応ではモノ、ジアレニル化過程においていずれも高いエナンチオ選択性で不斉誘起されることを明らかにした。本反応は、同一の反応点での連続的不斉誘起で進行し、高いエナンチオ選択性が達成される極めて珍しい例であることが示された。

論文審査の結果の要旨

軸不斉を有する光学活性アレン化合物は、生理活性を有する天然物の基本骨格、あるいは合成中間体として有用であり、その一般的で実用的な不斉合成法の開発は有機合成化学における重要な課題の一つである。本論文は、光学活性2,3-アレニル化合物の合成法として、パラジウム触媒を用いた2,3-アレニルホスフェートの炭素および窒素求核剤による不斉求核置換反応の開発研究について記述したものである。

著者はまず、炭素求核剤を用いた2,3-アレニルホスフェートの不斉アルキル化反応において、光学活性配位子として軸不斉を有する二座のピフェニルホスフィンを用いることにより、最高99% *ee*の光学収率で相当する光学活性アレン化合物を合成することに成功している。次に、窒素求核剤を用いた2,3-アレニルホスフェートの不斉アミノ化およびアミド化反応へと展開し、高いエナンチオ選択性で光学活性アレニルアミンを得る手法を開発している。さらに、詳細な機構的研究により、本反応は①基質に対して光学活性なパラジウム触媒が酸化的付加する過程における速度論的光学分割および②速い平衡で存在するキラルなメチレン- π -アリアル中間体への求核剤の付加過程における動的速度論的光学分割の二つの不斉誘起機構を含んでおり、軸不斉の誘起は後者の過程に由来していることを明らかにしている。

以上、本論文はこれまで困難とされてきた光学活性アレン化合物の直接的かつ一般的な高エナンチオ選択的合成手法を開発することで、アレン化合物を用いる化学分野における新しい可能性を見出すとともに、その詳細な反応機構の研究により、アレンの触媒的軸不斉誘起に関する基礎知見と研究指標を提示するものである。これらの成果は有機合成化学や有機金属化学の分野に貢献するものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。