The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Direct Transformations of Esters Using a Tetranuclear Zinc Cluster Catalyst
Author(s)	岩﨑, 孝紀
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49637
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

【82】

氏　　名	岩　崎　孝　紀（いわ さき たか のり）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２３０３１　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	Development of Direct Transformations of Esters Using a Tetranuclear Zinc Cluster Catalyst **（亜鉛四核クラスター触媒によるエステルの直接的官能基変換反応の開発）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　真島　和志 （副査） 教　授　直田　　健　　教　授　實川浩一郎　　准教授　大嶋　孝志

論　文　内　容　の　要　旨

本論文では、新たに開発した亜鉛四核クラスター触媒を用いたエステル結合の直接的官能基変換反応の開発に焦点をあて、有機合成化学上有用なカルボン酸等価体であるエステルの触媒的かつ直接的な官能基変換反応に関する研究を記述したものである。

エステルは、対応するカルボン酸に比べ溶解性、安定性に優れた中性の化合物であることからカルボン酸等価体として有機合成上重要な化合物である。一方で、エステル結合の求電子性の低さから種々の求核剤との直接的な縮合反応に用いることは容易ではない。そこで、エステル結合活性化を指向したトリフルオロ酢酸架橋亜鉛四核クラスターを新たに開発し、それを用いたエステルの官能基変換反応の開発を行った。種々のメチルエステルとアルコールとの反応では、両方の基質が亜鉛四核クラスターにより適切に位置固定・活性化され、エステル交換反応が円滑に進行した。本反応は、ほぼ中性かつ温和な条件であることから様々な官能基を有す基質に対しても適用可能である。さらに、本触媒系は高い酸素親和性を有していることから、アミン存在下においてもエステルとアルコールを選択的に位置固定・活性化し、水酸基のみを選択的にアシル化する特異な化学選択性を有していることを見いだした。この選択性の発現は、本触媒がエステルと水酸基を選択的に位置固定・活性化していることを強く支持する結果である。さらに、本触媒的エステル交換反応を安価かつ一般的な溶媒である酢酸エチルを用いた触媒的な水酸基のアセチル化反応にも展開した。また、亜鉛四核クラスター触媒存在下、酢酸エチルに代えメタノールを用いることで触媒的な*O*-アセチル基の脱保護反応が進行することも見いだした。本触媒系をエステルとβ-アミノアルコールとの反応に適用するとβ-アミノアルコールのアシル化に続く環化脱水反応によりオキサゾリンが一挙に構築出来ることを見いだした。本触媒系は、エステルからのオキサゾリンへの触媒的かつ直接的な変換反応に成功した初めての例である。

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

本論文は、新規な亜鉛四核クラスターを用い化学的に比較的安定なエステルの触媒的官能基変換反応の開発研究に関する結果をまとめたものである。主な成果は次のようまとめることができる。

エステル結合を縮合反応に用いることは、生体内や工学的利用の視点から重要な有機合成反応である。岩﨑君は、複数の金属からなる新たな触媒の開発に取り組み、亜鉛四核クラスターを開発した。この亜鉛四核クラスター触媒を用いることによりエステル交換反応を温和な反応条件で行うことが出来るだけでなく種々の官能基、特に既存のエステル交換反応の触媒では適用が難しい酸性条件で容易に分解する官能基を保持してエステル交換反応を行えることを見いだした。

特に亜鉛四核クラスター触媒によるエステル交換反応において、これまで困難であった求核性に優るアミン存在下における水酸基選択的なアシル化反応を開発したことは特筆すべき成果である。なぜならば、一般的なアシル化反応ではアミンの選択的なアシル化反応によりアミドを与えるのに対してまったく逆の選択性で進行するためである。そのため、反応工程の短縮および保護基を用いないアトムエコノミカルな反応プロセス構築という有機合成上の利点のみならず、求核性支配の反応においても適切な触媒設計によりその化学選択性を逆転させることが可能であるという知見を与える結果である。

さらに、岩﨑君は亜鉛四核クラスター触媒を用いることで初めてエステルから複素環化合物であるオキサゾリンへと直接変換する手法を開発することに成功した。この反応は、カルボン酸にも適用出来るのみならず、エステルとカルボン酸が共存する場合にはカルボン酸が優先的にオキサゾリンへと変換される化学選択性を有していることを見いだした。

以上のように岩﨑君の研究成果は、現代有機化学に新たな触媒的合成手法を提供するのみならず、複数の金属原子を有する触媒開発が生体内酵素反応をより深く理解することにも通じることから重要な知見である。よって、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。