

氏 名	きぬ がさ もと はる 衣 笠 元 晴
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 134 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	Lewis Acid-Catalyzed Enantioselective Ring-Cleavage Reaction of Cyclic Acetals
審 査 委 員	(主査) 教 授 奥 彬 教 授 山 中 寛 城 教 授 福 西 興 至 助教授 原 田 俊 郎

論 文 内 容 の 要 旨

環状アセタールの開裂反応は有用な不斉合成法の一つであるが、多量のルイス酸とキラル補助基を必要とする点に問題があった。申請者はこの問題を克服することを目的として、開裂反応に有効なキラルルイス酸触媒の開発研究を行った。

第 1 章では、触媒量のルイス酸を用いたキラルな環状アセタールの高立体選択的環開裂反応が報告されている。また、開裂生成物を容易に多官能性の光学活性 2 級アルコールへと誘導できることも示されている。第 2 章では、キラルルイス酸触媒によるアキラルな環状アセタールの不斉開裂反応が報告されている。5-10 mol%の触媒を用いるだけで、芳香族アルデヒドや α 、 β -不飽和アルデヒド由来の 1, 3-ジオキソランの環開裂反応が最高 93%ee の高いエナンチオ選択性にて進行することが示されている。第 3 章では、1, 3-ジオキソラン誘導体の環開裂反応を用いたメソ体 1, 2-ジオールの不斉非対称化反応が報告されている。また、簡便な手法で開裂生成物をベンジルエーテル誘導体に変換することにも成功している。第 4 章では、トリメチルシリル基の転位を伴った新形式の環状アセタールの開裂反応が報告され、2 位にトリメチルシリルメチル基を有する 1, 3-ジオキサン誘導体が、炭素から酸素原子上へのトリメチルシリル基の転位を伴った新形式の環開裂反応を起こすことが明らかにされている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

高純度の光学活性有機化合物の大量供給を可能とする触媒的不斉合成反応の開発は、医薬、農業等の製造をはじめ、工業物にも重要な課題である。上記要旨にまとめたように、申請者は、入手容易な L-アミノ酸誘導体をキラル配位子とするホウ素系ルイス酸錯体を用いることで、これまでに例のなかった環状アセタールの触媒的不斉開裂反応に成功した。本研究は、光学活性 2 級アルコール類や 1, 2-ジオールの光学活性誘導体の実用的不斉合成への端緒を開いたものでありその意義は大きい。キラルルイス酸を触媒に用いる不斉合成の例は多いが、環状アセタールの不斉環開裂反応は、原料分子のエナンチオトピックな二個の炭素-酸素結合がキラルルイス酸への選択的配位により不斉識別される、従来とは異なった形式の不斉誘導に基づいたものであり、本研究の新規性を示している。

本学位論文は、3 編のレフェリー付きの国際的に評価の高い英文学術雑誌に報告されたものを基礎としており、3 編いずれも申請者が筆頭著者である。