

|           |                                                                                            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | トラン ティ トウ イェット マイ<br><b>TRAN THI TUYET MAI</b>                                             |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (学 術)                                                                                  |
| 学 位 記 番 号 | 博 甲 第 216 号                                                                                |
| 学位授与の日付   | 平成12年 3 月 24 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    | 工学科学研究科 材料科学専攻                                                                             |
| 学位論文題目    | <b>A NOVEL APPROACH TO AXIALLY CHIRAL BIARYLS BASED<br/>ON ASYMMETRIC DESYMMETRIZATION</b> |
| 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 奥 彬<br>教 授 福西興至      教 授 三木定雄      助教授 原田俊郎                                    |

## 論 文 内 容 の 主 旨

軸不斉ビアリールは不斉触媒反応におけるキラル配位子として有効であるばかりでなく、分子認識の分野でも重要なキラル要素として注目を集めている有機化合物である。そのため、軸不斉ビアリール化合物の不斉合成法の開発が近年活発に進められているが、いずれの方法も合成可能な生成物の構造に制約があるため、より一般性の高い効率的な不斉合成法の開発が望まれていた。学位申請者は、この問題点を解決するために、プロキラル分子の不斉非対称化に基づいた新規なアプローチに着目し、軸不斉ビアリール化合物の実用的不斉合成法の開発研究を進めた。

第一章は、緒論として、研究の背景、目的、方法論とその特色について述べたものである。

第二章は、プロキラル化合物である2,2',6,6'-テトラヒドロキシビフェニルが*l*-メントンとのアセタール化により不斉非対称化でき、*S*構造の軸不斉を持つ種々のビフェニルジオール誘導体の不斉合成に利用できることを示したものである。立体選択性は中程度であるが、不斉非対称化に基づくアプローチの有効性をはじめて示した結果として意義がある。また、6,6'-位に導入した架橋の長さを変えることで、ビアリール二面角の制御が可能なことを示すとともに、3,3'-位への置換基導入の方法論も確立している。

第三章は、酒石酸より誘導される光学活性1,2'-ジオールをキラル補助基に用いた不斉非対称化反応を検討したものである。三段階の反応工程が必要なものの、非対称化の選択性は完全であり、*S*体ビフェニルジオールのみを収率良く合成することに成功している。さらに、触媒量のPdCl<sub>2</sub> (dppf) (dppf: 1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)の共存下で有機亜鉛試薬を用いると、立体障害の大きい芳香族トリフラートに対するクロスカップリング反応が円滑かつ効率的に進行することを見だし、この反応を用いることで、6,6'-位に様々な置換基を導入した軸不斉ビフェニル化合物の不斉合成が可能であることを示している。

第四章では、入手容易な光学活性体1,2'-、1,3-ジオール誘導体をキラル補助基に用いた不斉非対称化反応が述べられている。本方法により、テトラヒドロキシビフェニルの不斉非対称化が一段階の反応により100%の立体選択性で達成された。キラル補助基の選択により、*R*体、*S*体いずれの鏡像体も随意に合成することができる。非対称化生成物を合成中間体とする、種々のビフェニル化合物の不斉合成について述べるとともに、立体選択性発現の要因に関しても詳しく議論されている。

第五章は、数種の大環状ビナフトール二量体の不斉合成に関するものである。不斉非対称化により合成された軸不斉ビアリール化合物を新規キラルルイス酸触媒の配位子に利用する目的から、Sonogashiraカップリング反応を鍵反応に用いたビナフトールの環状二量化が検討された。本研究で合成された大環状化

合物より調製されるチタン錯体は、触媒機能の発現に重要な役割を果たしている錯体間の会合現象に関して有用な知見を与えるものと期待される。

#### 論文審査の結果と要旨

以上の論文内容に見られるように、申請者は、従来法とは全く異なる、プロキラルビアリアル前駆体の不斉非対称化に基づくアプローチから、実用的かつ一般性の高い軸不斉ビアリアル化合物の新規不斉合成法を開発した。ビアリアル二面角を微調整した一連のビフェニルジオールの不斉合成にみられるように、本研究の成果は、今後、不斉触媒開発の分野を始め多方面での利用が期待され、学術的価値の高いものとして評価できる。

なお、本論文を構成する研究成果は、下記の三編の学術論文としてまとめられ、すでに刊行、または掲載決定されている。

- (1) T. Harada, S. Ueda, T. M. T. Tuyet, A. Inoue, K. Fujita, M. Takeuchi, N. Ogawa, A. Oku, M. Shiro, "General Method for Asymmetric Synthesis of Substituted 2,2'-Biaryldiols via Asymmetric Desymmetrization of 2,2',6,6'-Tetrahydroxybiphenyl with *l*-Menthone". *Tetrahedron* 1997, 53, 16663-78.
- (2) T. Harada, T. M. T. Tuyet, K. Hashimoto, M. Hatsuda, A. Oku, "Asymmetric Desymmetrization of 2,2',6,6'-Tetrahydroxybiphenyl by Using 1,4-Di-*O*-benzyl-L-threitol as a Chiral Template". *Synlett* 1997, 1246-48.
- (3) T. M. T. Tuyet, T. Harada, K. Hashimoto, K. Hatsuda, A. Oku, "Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Biaryls via Desymmetrization of 2,2',6,6'-Tetrahydroxybiphenyl Using 1,4-Di-*O*-benzyl-L-threitol as a Chiral Template". *J. Org. Chem.* 2000, 65, in press.