

氏名	すずき ゆ たか 鈴木 雄 高
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 生物工学専攻
学位論文題目	ルイス酸触媒を用いたヘテロクムレン類の新規固定化法の開発
指導教官	東北大学教授 宮野 壮太郎
論文審査委員	主査 東北大学教授 宮野 壮太郎 東北大学教授 井上 祥雄 東北大学教授 袖岡 幹子

論文内容要旨

ヘテロクムレンは累積二重結合を構成する 3 個の原子の内 1 個、またはそれ以上の原子が O,N,S などのヘテロ原子である化合物の総称である。そのようなヘテロクムレンのうちの一つであるケテンは大きな極性構造を持つことから求核付加や環化付加に高い反応性を示し、カルボニル化合物と付加環化することで β -ラクトンを与えることが知られており、当研究室ではこれまでアルミニウム錯体を用いて反応を検討してきた。しかし典型金属であるが故にいくつかの不利な点があり、その改善が望まれている。

ケテンのような反応性に富むヘテロクムレンが存在する一方、二酸化炭素のように非常に安定なヘテロクムレンも存在する。二酸化炭素はその安定性ゆえに有機合成化学上、基質としての利用は非常に限定されているが、近年その炭素源としての利用価値に目が向けられており、二酸化炭素を基質として用いた新規反応の開発は非常に重要なものである。

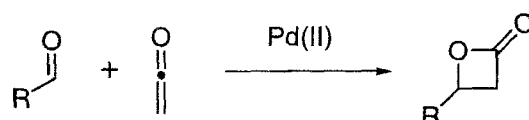
以上のような観点からヘテロクムレン類の固定化は非常に重要な反応であると考え、ケテンとカルボニル化合物の反応によるラクトン類の合成、および二酸化炭素の新規化学的固定化反応の開発研究を行った。本論文はそれらの成果をまとめたもので全編 6 章から構成される。以下に内容の要旨を示す。

第 1 章 緒論

ヘテロクムレン、特にケテンと二酸化炭素について簡単に述べると共に、本研究の目的と意義を述べ、本論文の構成を示した。

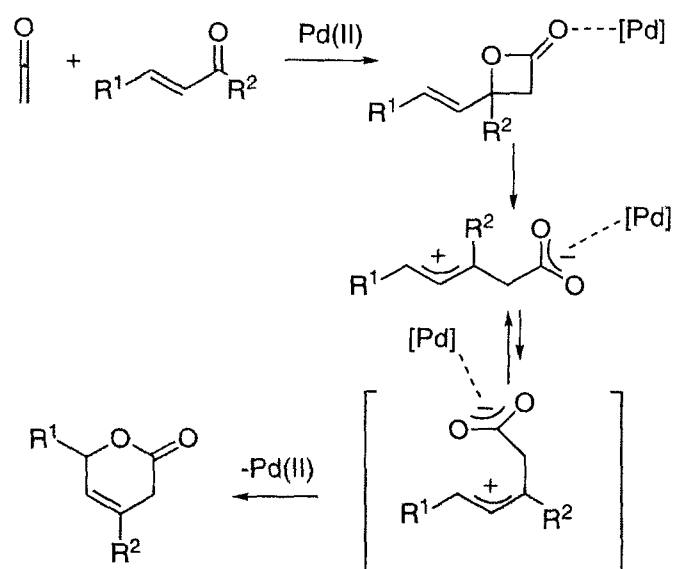
第 2 章 遷移金属錯体を Lewis 酸触媒として用いたケテンとアルデヒドの [2+2]付加環化反応による β -ラクトンの合成

ケテンとカルボニル化合物の付加環化反応には Lewis 酸が必要であり、これまで典型金属 Lewis 酸が使われてきた。しかし、水分による失活や生成物との競争配位による触媒能の低下などの難点があった。そこで、近年 Lewis 酸性を示すことが分かってきた遷移金属錯体である Pd(II)錯体を使用して反応を検討したところ高収率でβ-ラクトンが得られることが分かった。これは、遷移金属錯体を本反応に適用した最初の例である。不斉配位子を有する錯体を用いて反応を検討したが、残念ながら不斉合成にはいたらなかった。しかし、キラルカウンターアニオンを有する錯体を用いることで不斉合成への端緒が見出せた。



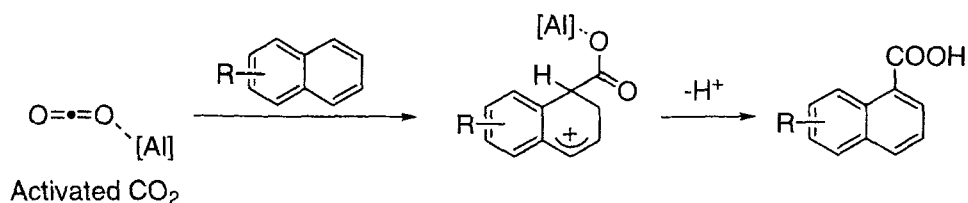
第3章 Pd(II)錯体を Lewis 酸として用いたケテンとアルデヒドのタンデム [2+2]付加環化-アリル転位反応によるδ-ラクトンの合成

前章の延長としてカルボニル化合物に α,β-不飽和カルボニル化合物を用いたところβ-ラクトンではなく、δ-ラクトンが得られる新反応を見出した。反応は付加環化によって生成したβ-ラクトンが引き続きアリル転位を起こして起きたものと思われる。また、不斉中心を有するアルデヒドを用いた場合は、生成するδ-ラクトンがジアステレオマーとなり、置換基によっては中程度のジアステレオ選択的反応となることがわかった。



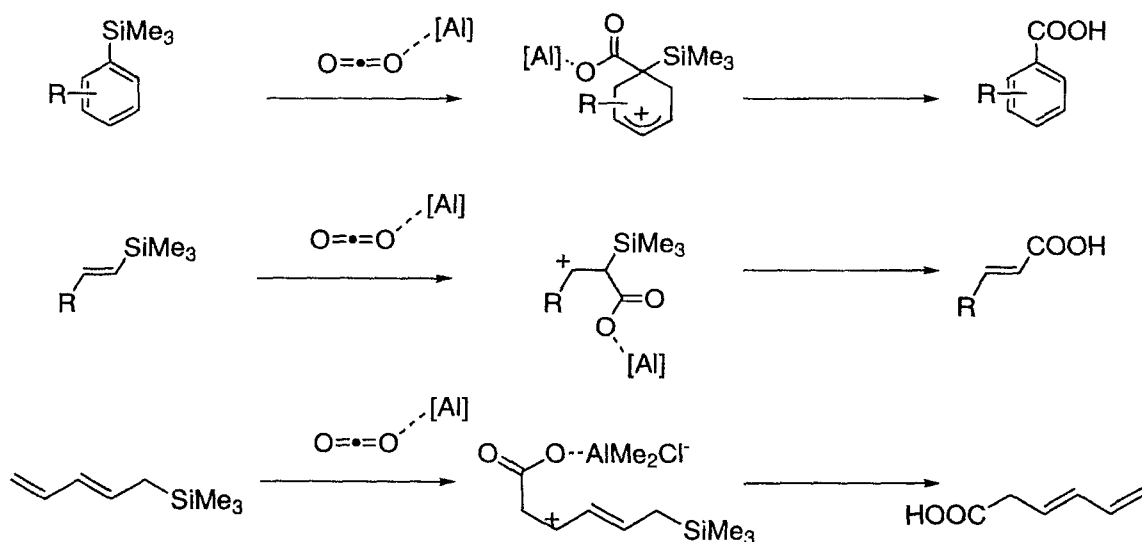
第4章 Lewis 酸を用いる縮合多環芳香族化合物への二酸化炭素の固定化反応

二酸化炭素を基質として用いる芳香族化合物の直接的カルボキシル化反応はこれまでもいくつか報告例はあるが、位置選択性や収率の面で問題があった。そこで、縮合多環芳香族化合物の二酸化炭素による直接的カルボキシル化反応を検討したところ、位置選択的なカルボキシル化に成功し、中程度の収率でカルボン酸を得ることが出来た。またその反応機構について検討したところ、二酸化炭素が Lewis 酸によって活性化され求電子付加していることが分かった。



第5章 有機シリル・有機スズ化合物への二酸化炭素の固定化反応

アリール、アリル、ビニルシランおよびスズ化合物は求電子試薬と反応して、安定なβ-カチオン中間体を経て、対応する付加生成物を与えることが広く知られている。そこでそれらの化合物と弱い求電子剤である二酸化炭素の反応による二酸化炭素の固定化を検討し、その反応機構について考察を行った。その結果、スズ化合物及び大半のアリル化合物は有機アルミニウム中間体が生成し、それが二酸化炭素に求核的に付加してカルボキシル化反応が進行していたが、アリールシラン、ビニルシラン、一部のアリルシランは活性化された二酸化炭素による求電子付加反応によりカルボキシル化が起こっており、二酸化炭素を求電子剤として適用できる範囲を拡大させることが出来た。



第6章 総括

本研究ではヘテロクムレン類であるケテンおよび二酸化炭素の固定化反応について検討を行った。その結果、ケテンについてはこれまでのβ-ラク톤の合成法の改善ができただけでなく、δ-ラク톤の新規合成法を発見した。これは Lewis 酸として遷移金属錯体を用いた我々独自のアプローチによって得られた結果であると言える。また、二酸化炭素の固定化について検討を行ったところ、二酸化炭素を求電子剤として用いられることを見出し、種々の不飽和化合物への固定化に成功した。これは二酸化炭素を Lewis 酸で活性化させるという新しいアプローチによって得られたものである。

いずれの反応も有用性や新規性に富んでおり、今後の有機合成化学分野における展開が期待される。

論文審査結果の要旨

資源・環境化学の観点から、出発原料の構成元素を生成物中に有効に取り入れる原子効率の高い合成反応の開拓が求められている。ヘテロクムレンは累積二重結合を構成する3個の原子の少なくとも1つがO, N, Sなどのヘテロ原子である化合物の総称であり、不飽和結合への付加反応により構成元素をすべて生成物へ取り込むことができると期待される。本論文はヘテロクムレンとしてケテンと二酸化炭素に着目し、それらを原料とする新規合成反応を開拓した成果をまとめたもので、全編6章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、カチオン性Pd(II)錯体がアルデヒドおよびケテンに対するケテンの[2+2]付加環化反応による β -ラク톤の生成反応において効果的な触媒となることを述べている。本反応は、遷移金属錯体を触媒に用いて当該反応に成功した初めての例である。

第3章では、前章の結果を基に、基質を α, β -不飽和カルボニル化合物に拡張したところ、 β -ラク톤がさらにアリル転位した δ -ラク톤が生成する新反応を見いだしたことを述べている。本反応で得られる δ -ラク톤から、食品添加剤として重要なソルビン酸を高収率で合成して、その有用性を実証している。また、不斉中心を有するアルデヒドを用いた δ -ラク톤の不斉合成についても検討し、光学活性化合物合成への応用についても触れている。

第4章では、縮合多環芳香族化合物への二酸化炭素の固定化を検討し、ルイス酸として臭化アルミニウムを触媒に用いることにより位置選択的なカルボキシル化に成功したことを述べている。また、本反応においては、二酸化炭素がルイス酸によって活性化され、基質に求電子的付加するという機構を提案している。本機構は二酸化炭素固定化反応を開拓する上で重要な知見である。

第5章では、前章で得られた二酸化炭素を求電子的に活性化するという概念を有機ケイ素、およびスズ化合物への二酸化炭素の固定化反応により実証している。即ち、アリール、アリル、ビニルケイ素およびスズ化合物がルイス酸存在下に二酸化炭素によりカルボキシル化されることを述べている。本反応は二酸化炭素を求電子試剤として利用できる範囲を拡大させた点で意義深い。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、ルイス酸性を有する金属触媒によりケテン、および二酸化炭素の新規かつ有用な固定化反応の開発に成功したもので、その成果は有機合成化学、工業有機化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。