

平成11年3月26日

機能材料工学専攻	学籍番号	923533	指導教官氏名	伊津野 真一
申請者氏名	渡邊 勝宏			伊藤 浩一
				西山 久雄

論文要旨 (博士)

論文題目	不斉修飾したアリルホウ素試薬を用いた イミン類へのエナンチオ選択的求核付加反応
------	--

(要旨 1,200字程度)

光学活性アミン類は、有機化学分野においてその発展の土台となる構造を有する化合物の一つである。アミンを合成する方法としてC=N二重結合に対する求核剤の1,2-付加では、新たにC-C結合を形成でき、かつダイレクトにアミンを得ることができるため非常に魅力ある方法である。

最近、アリル有機金属試薬による1,2-求核付加反応が確立され、アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物やイミン類に対する求核付加反応が報告されるようになってきた。特に、アリルホウ素試薬は、アルデヒド類に対して容易に1,2-求核付加反応をおこし、対応するホモアリルアルコールを与えることが知られている。更に、不斉修飾したアリルホウ素試薬を用いたアルデヒド類のエナンチオ選択的不斉アリル化反応では、得られるホモアリルアルコールに非常に高い不斉誘起が見られている。これに対し、プロキラルなイミン類に対して不斉修飾したアリル化剤を付加させるエナンチオ選択的な求核付加反応はほとんど報告例がない。イミン類の不斉アリル化反応で得られる光学活性一級ホモアリルアミンは、アリル基由来の二重結合を更に様々な官能基に変換可能であり、 β -ラクタムや β -アミノ酸等の合成の前駆体として重要な化合物であることが知られている。このことから、一段階でホモアリルアミンを得るエナンチオ選択的な反応の開発に非常に興味を持たれる。

「不斉修飾したアリルホウ素試薬を用いたイミン類へのエナンチオ選択的求核付加反応」と題する本研究では、種々のプロキラルなイミン類に目を向け、高エナンチオ選択性を有する光学活性一級ホモアリルアミンの合成法を確立することを目的とし、まず、様々なプロキラルなイミンに対するアリルホウ素の求核付加反応性を調査した。得られた知見からN-シリル、N-アルミノ、N-ボリルイミンのようなN-メタロイミン類がアリルホウ素との付加反応に非常に有効であることが示唆され、以後、これらのイミン類に対する様々な不斉修飾したアリルホウ素試薬とのエナンチオ選択的な求核付加反応を検討した。これにより、非常に高収率、高エナンチオ選択性で対応する一級ホモアリルアミンを得ることに成功した。

更に、近年コンビナトリアルケミストリーに代表される固相を利用した合成を検討し、架橋高分子型担持型のアリルホウ素試薬を調製し、N-シリルイミンへの求核付加反応に応用したところ、対応する低分子型の不斉アリル化剤による求核付加反応に比べ、反応後に生成物と不斉源の分離が容易であり、ほぼ定量的に対応するホモアリルアミンを与え、更に低分子型の反応に匹敵する高エナンチオ選択性が達成された。不斉反応ではとかく高エナンチオ選択性発現に目を向けられるが、貴重な不斉源の有効利用の重要性という観点から、非常に有効な基礎的知見を与えるに至った。