



| | |
|------------------------|---|
| Title | 新規分子不斉化合物の合成と不斉触媒反応への応用 [論文内容及び審査の要旨] |
| Author(s) | 胡, 溟 |
| Citation | 北海道大学. 博士(薬科学) 甲第13178号 |
| Issue Date | 2018-03-22 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/69382 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/ |
| Type | theses (doctoral - abstract and summary of review) |
| Additional Information | There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL. |
| File Information | Hu_Hao_review.pdf (審査の要旨) |



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野名称 博士 (薬科学) 氏名 胡 湔

審査担当者 主査 教授 高橋 保
副査 教授 佐藤 美洋
副査 准教授 大西 英博
副査 教授 小笠原 正道 (徳島大学)

学位論文題名

新規分子不斉化合物の合成と不斉触媒反応への応用

博士学位論文審査等の結果について (報告)

有機化学で最も普遍的なキラリティーは、異なる四つの置換基が結合した sp^3 炭素に基づく中心不斉であるが、不斉炭素を持たない分子でもキララルになりうる。例えば、Ferroco-DMAP (面不斉)、BINAPやSEGPPOS (軸不斉またはアトロプ異性) など不斉炭素中心を持たない分子不斉化合物は不斉触媒、不斉配位子として広く応用されており多大な成功を収めている。分子不斉化合物の有機合成領域における重要性にもかかわらず、それらの特殊な不斉場を構築するには、まだいくつかの問題点が残されているのが現状である: 1) 分子不斉化合物の合成手段が古典的な合成手法に限られている、2) 効果的な不斉場となりうる分子不斉テンプレートの多様性に制限がある。このような背景のもと、本論文で著者は三種の分子不斉化合物の合成、物性評価、不斉触媒反応への応用について検討した。

Chapter 1では、面不斉フェロセンまたはシマントレン縮環ホスホールを高収率でエナンチオ選択的に合成する手法を開発した。同一のキララル配向基を利用することにより、フェロセンまたはシマントレンの1位および2位にブロモおよび(Z)-2-ブロモビニル置換基を非対称に導入することに成功した。二重Li/Br交換した後、PhPBr₂との反応で高い収率で面不斉メタロセン縮環ホスホールを単一のエナンチオマーとして合成する手法を確立した。

Chapter 2では、従来のSEGPPOSの四つのフェニル基を特異なアリール基であるフェロセニル基で置換した新規不斉配位子Fc-SEGPPOSを合成した。また、Tolman Electronic Parameterの測定し他の類縁化合物との比較により、導入したフェロセニル基の電子効果がアリール基にも関わらず、アルキル基と同程度の強い電子供与性であることを明らかにした。さらに、フェロセニル基を有するホスフィン配位子のCone AngleとPercent Buried Volume値の測定によりフェロセニル基の嵩高さを定量化することができた。合成したFc-SEGPPOSがパラジウム触媒による軸不斉アレンの触媒的不斉合成反応における優れた不斉配位子であることを示した。

Chapter 3では、テトラリン縮環した1,3-ジエン骨格の1,4-位の「内側」にヨード基を導入し、新規アトロプ異性を有するジヨードジエン化合物の合成に成功した。また、ヨウ素原子の嵩高さによりこのジヨードジエン化合物が熱的に安定なアトロプ異性を示すことを見出し、光学分割にも成功した。適切な反応条件下、*t*-ブチル、メチル、トリメチルシリル基を有する三つのジヨードジエン化合物のいずれも北・スピロラクトン化反応の良好な不斉有機分子触媒として作用することを示した。中でもトリメチルシリル基を有するジヨードジエンが最も高いエナンチオ選択性を示し、スピロラクトンが最高73%eeで得られた。この反応は、非アリール系ヨード炭化水素が超原子価ヨウ素による不斉酸化反応触媒として作用する初めての例である。

以上のように、本研究で得られた知見は有機化学の新たな可能性を示すものである。よって著者は、北海道大学博士 (薬科学) の学位を授与される資格があるものと認める。