

氏名	藤原 泰行
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第2699号
学位授与の日付	平成16年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Trifluoromethylated Amino Alcohols as Chiral Ligands for the Reactions of Organozinc Reagents (有機亜鉛試薬の反応における不斉配位子としてのトリフルオロメチル基を持つアミノアルコールの利用)
論文審査委員	教授 宇根山健治 教授 酒井貴志 教授 高井和彦 助教授 片桐利真

学位論文内容の要旨

光学活性な化合物は、医薬品をはじめとして広い分野で重要視されている。その調製法の中でも不斉合成は重要であるが、反応の選択性、反応効率、経済性などの問題を抱えている。不斉反応においてその不斉発現の源である不斉配位子の開発は問題解決の鍵である。本研究は、フッ素原子を含む新しい不斉配位子の簡便な調製法とその不斉配位子としての能力評価に関するものである。

1) 種々の光学活性なトリフルオロメチル基を有するアミノアルコール類の合成を行った。これらのアミノアルコールは、市販の原料である1, 1, 1-トリフルオロ-2, 3-エポキシプロパンより一工程あるいは数工程で合成でき、単純な再結晶により光学的精製が可能であることを見いだした。

2) 光学活性なアミノアルコール類の不斉配位子としての特徴評価をジエチル亜鉛を用いるベンズアルデヒドの不斉エチル化反応により行った。トリフルオロメチル基を持つアミノアルコールは、相当する非フッ素化体に比べ、亜鉛反応剤との高い会合を誘発し、亜鉛反応剤の会合度と生成物の[R]/[S]の比に相関があることを見出した。また、有機亜鉛反応剤の高度な会合をかもし出す条件において、この含フッ素アミノアルコールは高い立体選択性(収率95%、不斉収率97%)で、生成物を与えることを明らかにした。

3) このトリフルオロメチル基を持つアミノアルコール類を不斉Reformatsky反応に応用した。この不斉配位子を利用したReformatsky反応において従来の立体選択性の最高値であった75% eeを越える、90% eeの立体選択性で反応を進めることに成功した。不斉Reformatsky反応では含フッ素アミノアルコールの不斉誘導能力は、これまでに開発されたアミノアルコール中でも最高の部類に属することを明らかにした。

以上、本研究では、トリフルオロメチル基を有する光学的に純粋なアミノアルコールというフッ素原子を含む新しい不斉配位子の簡便な調製法を開発し、その不斉配位子としての特徴評価をベンズアルデヒドの不斉エチル化反応において行い、得られた知見を指針とし、効果的な応用例として不斉Reformatsky反応を示した。

論文審査結果の要旨

光学活性な化合物は、医薬品をはじめとして広い分野で重要視されている。その合成法の中でも不斉合成は重要である。不斉反応においてその不斉発現の源である不斉配位子は問題解決の鍵である。本研究は、フッ素原子を含む新しい不斉配位子の簡便な調製法とその不斉配位子としての能力評価に関するものである。

1) 種々の光学活性なトリフルオロメチル基を有するアミノアルコール類の合成を行っている。これらのアミノアルコールは、市販の原料である1, 1, 1-トリフルオロ-2, 3-エポキシプロパンより一工程あるいは数工程で合成でき、単純な再結晶により光学的精製が可能であることを見いだしている。

2) 光学活性なアミノアルコール類の不斉配位子としての特徴評価をジエチル亜鉛を用いるベンズアルデヒドの不斉エチル化反応により行った。トリフルオロメチル基を持つアミノアルコールは、相当する非フッ素化体に比べ、亜鉛反応剤の高い会合を誘発し、亜鉛反応剤の会合度と生成物の[R]/[S]の比に相関があることを見出している。また、有機亜鉛反応剤の高度な会合をかもし出す条件において、この含フッ素アミノアルコールは高い立体選択性(収率95%、不斉収率97%)で、生成物を与えることを明らかにしている。

3) このトリフルオロメチル基を持つアミノアルコール類を不斉Reformatsky反応に応用している。その結果、従来の立体選択性の最高値であった75%eeを越える、90%eeの選択性で反応を進めることに成功している。不斉Reformatsky反応では含フッ素アミノアルコールの不斉誘導能力は、これまでに開発されたアミノアルコール中でも最高の部類に属することを明らかにしている。

すなわち本研究では、トリフルオロメチル基を有する光学的に純粋なアミノアルコールというフッ素原子を含む新しい不斉配位子の簡便な調製法を開発し、その不斉配位子としての特徴評価をベンズアルデヒドの不斉エチル化において行い、得られた知見を指針とし、効果的な応用例として不斉Reformatsky反応を示している。

以上述べたごとく、上記の研究成果は学術的に優れたものであり、博士(工学)に値すると認める。