

論文審査の結果の要旨

氏名 徐 鵬宇

本論文は、反応場に注目して水中での有機合成反応の開発を行った結果について、3章に渡って述べたものである。水は環境にやさしい安全な溶媒であるが、多くの活性な反応剤や触媒は水中では容易に分解してしまうこと、多くの有機物は水には溶解しないことから、水中での有機合成反応は限定されてきた。そこで本論文では、水中で形成される反応場に着目し、これを活用して効率の良い有機合成反応を実現することを計画した。

第1章では、銅触媒を用いた水中での α,β -不飽和カルボニル化合物及び $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和ケトンに対する、ホウ素、ケイ素の不斉マイケル付加反応について述べている。ホウ素の不斉マイケル付加反応においては、最適化された三つの触媒、すなわち、不均一系水酸化銅触媒、不均一系水酸化銅+酢酸触媒、均一系酢酸銅触媒を用いて、様々な α,β -不飽和イミン、ニトリルに対し、高い収率、エナンチオ選択性をもって生成物が得られることを明らかにしている。また、ケイ素に関しては、アセチルアセトナト銅(II)塩とキラルピリジン配位子から得られた青紫色針状結晶を用いることにより、鎖状、環状エノンや四級炭素を与える基質、ニトロオレフィン、直鎖状 α,β -不飽和エステル、ラクトン、ニトリルなど幅広い基質に対して、不斉共役付加反応が円滑に進行し、目的とする化合物を高収率かつ高選択性をもって与えることを示している。特筆すべき点として、環状の $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和ケトンを基質として用いると、ホウ素、ケイ素の不斉マイケル付加反応とも、 δ -付加体を選択的に与えることが挙げられる。本触媒は、グラムスケールの合成にも適用することができ、また、反応終了後、遠心分離により回収、再使用も可能である。ここでは、触媒は溶媒である水に不溶で、有機物である反応基質も水には不溶であるにも関わらず、反応は円滑に進行する。すなわち、触媒や反応基質は不溶でも、水中で有効な反応場を形成することができれば反応は円滑に進行することが示された。溶解を基本とするこれまでの有機合成反応の常識を打ち破る結果と言える。

第2章では、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWNT)と界面活性剤を含む新たなLewis酸触媒の開発について述べている。界面活性剤は有機物を水中で分散させることができるが、界面活性剤からなるミセル構造は水中におい

て必ずしも安定ではなく、分散性が不十分な場合もある。一方、SWNT は、アニオン性界面活性剤と、疎水性相互作用、金属カチオン部位及びアニオン部位とのイオン相互作用、さらに金属カチオン部位との電子的相互作用の三つの相互作用を有することが想定され、より安定かつ高活性な反応場を与えることが期待される。そこで本論文では、SWNT とアニオン性界面活性剤からなる新規触媒を設計、調製している。まず、ホモジナイザーを用いて、SWNT をルイス酸界面活性剤一体型触媒 (LASC) 水溶液中に分散し、LASC-SWNT 触媒を調製している。ここでは、DLS (Dynamic Light Scattering) 分析を用いて、ホモジナイザーが水中において最小かつ最も安定性の高いサイズの LASC-SWNT 触媒を与えること、STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) 及び EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) マッピングを用いて、SWNT が解れていることを確かめ、アニオン性界面活性剤が SWNT 表面に付着していることを確認している。さらに、ラマン分光及び NMR 実験により、LASC-SWNT 触媒の構築を確認、また、光学顕微鏡を用いて、LASC 及び LASC-SWNT 触媒の安定性の比較を行い、LASC では 12 時間後にミセルの凝集が観察されたのに対し、LASC-SWNT においては、30 日後でもミセルのサイズ、形状に殆ど変化が見られないことを明らかにしている。本論文は、ニッケル LASC-SWNT 触媒を用い、オキシムとエノンの不斉マイケル付加反応を行い、製薬、生化学などの分野において非常に有用な光学活性ニトロ化合物を高収率かつ高いエナンチオ選択性をもって得ている。さらに、鉄 LASC-SWNT 触媒を用いると、アルデヒドとチオエステル由来のケテンシリルアセタールの不斉向山アルドール反応も実現可能であることを明らかにしている。

第 3 章では、ポリベンジルエーテル部位を有する配位子を開発し、水酸化銅と組み合わせ、光照射下にてカルボンに対する水和反応を行い、中程度の収率で反応が進行することを見出している。光照射しない条件下では反応は全く進行せず、本反応において水が非常に重要な役割を果たしていることを示唆している。

以上のように、本論文は水中での有機合成反応における反応場の重要性を明らかにしたものである。反応と溶解性に関する有機化学のこれまでの常識を打ち破った点は特筆に値する。よって本論文は、博士 (理学) の学位に十分値するものと判定された。