論文の内容の要旨

Development of Real-time Monitoring Method for Heterogeneous Reactions Using DART-MS
(不均一系有機反応の解析を目的とした質量分析による迅速反応モニタリング手法の開発)

増田　光一郎

本論文においては不均一系での有機化学反応をモニタリングする新規手法の開発（１）と、α位に活性化基を持たないエステル等価体であるスルホニルイミデートの有機超強塩基を用いた 1,4-付加反応（２）について論じる。

（１）有機合成化学において反応の進行度を確認するのは非常に重要であり、簡易的には薄層クロマトグラフィー（TLC）や、精密な定量性を期待する場合には核磁気共鳴（NMR）や赤外分光（IR）といった分光学的手法が用いられている。しかしながら、これらの手法は一般に均一な溶液にのみ使用可能である。不均一な反応溶液に対しては、分散質による光の散乱やサンプル採取における再現性の乏しさのために、これまで定量的な反応のモニタリングは難しいものとされてきた。本論文ではこれらを解決する手段として質量分析を用いた有機化学反応の迅速モニタリング手法について議論する。近年の有機合成化学の分野では不均一系での反応が大きく着目されており、不均一系での有機化学反応はとくに工業的な応用も重要であるため、そのリアルタイムなモニタリング手法を開発する本論文の意義は大きい。手法の開発および実際の反応系への応用について、1 から 5 章までに記す。

（２）カルボニル化合物の中でも、エステルはその生理活性や化学的特性から合成的に重要な化合物であり、その構造を自在に変化させる化学反応は非常に価値が高い。しかしながら、α位に活性化基を持たない単純な構造のエステルは脱プロトン化が難しく、触媒的にその α 位を修飾していくことは生成物の構造制御も併せて困難であった。エステル等価体であるスルホニルイミデートは、α位に活性化基を持たないながらもその脱プロトン化が容易であり、また特徴的な立体構造によって高い選択性で触媒的な 1,2-付加反応へ使用できることが分かっている。本論文の第 6 章においては、スルホニルイミデートの更なる可能性として触媒的な 1,4-付加反応の開発を行ったのでこれについて記す。触媒として強力な塩基である有機超強塩基を使用したところ、スルホニルイミデートの α 位の脱プロトン化がとても効率的に進行し、目的の 1,4-付加体が非常に高い収率で得られた。また活性化基などの立体効果によって目的物の立体選択性を高度に制御することにも成功した。得られた目的物の立体構造については X 線単結晶構造解析および二次元 NMR を用いた詳細な分析を行ったので、併せて記載する。

.