

氏名	工 藤 孝 幸
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 2126 号
学位授与の日付	平成12年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科システム科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on the Stereocontrol and Functional Group Transformation in 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions (1,3-双極子環化付加反応における立体制御と官能基変換に 関する研究)
論文審査委員	教授 斎藤 清機 教授 宍戸 昌彦 教授 山田 秀徳

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

筆者は、ニトロソ、ニトリルオキシドを用いた分子内及び分子間環化付加反応の立体制御及び得られた環化付加生成物の効率的官能基変換に関する研究をおこなってきた。この反応については従来多くの研究がなされてきたにもかかわらず、分子間反応、分子内反応いずれにおいても一般に立体選択性および位置選択性は満足できるものではなかった。また得られた環化付加生成物の合成的展開についても十分な検討がなされているとはいえない。

第1に、シリコンを連結子とした分子内ビニルシラン-ニトロソ [3+2] 環化付加反応によって、一般的な高立体選択的分子内環化付加反応の方法論を構築することができた。この分子内ビニルシラン-ニトロソ [3+2] 環化付加反応を行った後、炭素-シリコン結合を酸化的に開裂し、N-O結合を還元的に切断することによって様々なアミノアルコール類を非常に高い立体選択性で合成することが可能であることを見出した。この手法を用いると立体化学を完全に予測して光学的に純粋なアミノアルコール類を選択的に合成することが可能である。

第2に、この手法を他の1,3-双極子であるニトリルオキシドとビニルシランとの [3+2] 環化付加反応に拡張して検討した。その結果、シンプルな反応操作による2炭素鎖伸長法を見出すことができた。

第3に、5-シリルイソオキサゾールのアシルシランへの変換について検討をおこなった。5-シリルイソオキサゾールを モリブデンカルボニルで処理するとβ-エナミノアシルシランへ容易に変換できることが明らかとなった。この反応は新規なアシルシラン合成法として有用であると考えられる。

第4に、コバルトオクタカルボニルが4-イソオキサゾリンのアジリジンへの転位反応を劇的に促進することを見出した。従来知られている熱的条件下では、用いられる基質に大きな制約があったが、筆者が見出したコバルトを用いる条件下では、4-イソオキサゾリンから様々なアジリジンへの変換が可能となった。

論文審査結果の要旨

学位審査委員会は、工藤孝幸氏が提出した上記学位論文の内容と最終試験の結果を慎重に審議した結果、同氏が学位に適格であると認める。本研究は、ニトロソ及びニトリルオキシドの1,3-双極子環化付加反応を活用すれば、有機合成上のいくつかの課題に対する有効なアプローチが可能となることを報告したものである。特に、基礎有機化学の発展に大いに資する新しい先導的な有機合成法と立体化学制御の概念構築に成功している点は注目に値する。その結果は以下のように要約される。

第1に同氏は、新しいアミノポリオール類の位置及び立体選択的合成法を確立している。光学活性ヒドロキシカルボン酸エステルの水酸基をジフェニルビニルシリル基で保護した後、エステル基をニトロソに変換しそのまま加熱すれば、シリコン上のビニル基を親双極子剤とする分子内1,3-双極子環化付加反応が進行し、極めて高い選択性で環化付加体を得られる。この環化付加体の鎖状アミノポリオールへの変換は容易である。本手法は、Evans 法あるいは Seebach 法によって調製可能なアルドール体も使用出来る。炭素骨格の構築と同時にアミノ基及び水酸基の導入が達成され、立体選択性発現のために考案された分子設計は非常に合理的である。

第2に同氏は、簡便な2炭素増炭法を見い出している。すなわち、上記ニトロソの代わりにニトリルオキシドを導入し、分子内ビニルシランとの[3+2]環化付加を行えば、反応生成物のプロトデシリル化が進行して結果的にシリコン上のビニル基がエチレン等価親双極子剤として機能し、ニトリルオキシド・エチレン環化付加体を得られることを見い出した。

第3に同氏は、有機合成上有用と思われる5-シリルイソオキサゾールのアシルシランへの変換と4-イソオキサゾリンのアジリジンへの転位反応におけるコバルトオクタカルボニルの劇的な促進効果を見い出している。

以上のように工藤孝幸氏の研究成果は、博士に相応しい学力の結果を表すものであると判断され、上記の結論に達したものである。