

氏名	黒 田 晃 功
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1633号
学位授与の日付	平成9年3月25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)
学位論文題目	Studies on the Synthesis of Chiral Templates Directed toward Stereocontrolled Organic Transformations 立体制御有機変換を指向するキラルテンプレートの合成に 関する研究
論文審査委員	教授 斎藤 清機 教授 鳥居 滋 教授 宇根山健治 教授 宇高 正徳 教授 宍戸 昌彦

学位論文内容の要旨

1) リンゴ酸や酒石酸誘導体の水酸基により近い側のエステルをボランと触媒量の水素化ホウ素ナトリウムを用いて選択的に還元する方法を合成化学的に展開するとともに、反応機構を調査した。

2) (1)の研究はさらにアセタールの選択的還元の方法論を提供した。すなわち、分子内に水酸基を持つアセタール体をボラン-3フッ化ホウ素で処理すると極めて迅速に、且つ非常に高い選択性で水酸基に近い側から開裂反応が進行し、隣接ジオールが得られることを見いだした。

3) 一方、キラルジエンをキラルテンプレートとする有機合成反応を開発するために、そのようなジエンの合成に用いられる[3,3]-シグマトロピーの機構を調査した。

4) (2), (3)によって得られたキラルテンプレートを分子内及び分子間不斉ディールス-アルダー反応に活用し、キラルジエンを制御因子とする方法論の確立の糸口をつかんだ。

論文審査結果の要旨

キラルな生物活性化合物の合成に出発物質として活用される、いわゆるキラルテンプレートの調製のための簡便かつ量的処理の可能な効率的な方法が、有機合成の分野で強く求められている。申請者が見出した新規な選択的還元法は、その課題に対する一つの答を提供するものであり、その科学的並びに実用的波及効果が期待される。また、この反応を用いて得られるグリセロールおよびアミノプルパンジオール誘導体のキラルテンプレートとしての有効性も併せて例証した。すなわち、申請者は、これらのキラルテンプレートが、立体制御素子としての役割を合わせ持った、キラルジエンとジエノフィルの極めて有効な連結素子として活用されることを実証した。これらの成果は、有機合成における新しい合成概念を提供するものと評価される。

一方、申請者は、[3,3]シグマトロピィを用いた C_2 -対称キラルジエンの合成反応の反応機構を調査し、ジエン生成における位置選択性の発現機構を明確にするとともに、得られた C_2 -対称キラルジエンの分子間ディールス・アルダー反応を試みた。その結果、これまでに未知の、ジエン側の水酸基の関与による相互依存型反応性及び立体選択性同時向上効果を見出している。この成果も、関連する反応系における実際的な反応制御素子としての概念を提供するものである。

これらの業績は、有機化学の反応論と機構論に裏付けされた研究から生まれた、有機合成化学に大きく貢献する科学的成果であり、本研究は博士の学位に値するものであると判断する。