

## 論文内容の要旨

博士論文題目 新規脂環式ピペラジン型キラルジアミンの  
分子設計・合成及び触媒的不斉反応への応用

氏名 中村 大輔

【背景】ジアミンは有機金属試薬の優れたリガンドであり、その反応性や選択性を制御することが知られている。これまでに天然の (-)-Sparteine が金属が関与する不斉反応に汎用されてきたが、いまだに脂環式ジアミンとして、(-)-Sparteine より優れた配位子は創製されていない。

【目的】本研究ではユニークなジケトピペラジン骨格に着目した新規脂環式ピペラジン型キラルジアミンを開発し、天然有機化合物等の全合成に有用なキラルビルディングブロックである1,2-あるいは1,3-ジオールの不斉非対称化に応用することを目的とした。

【結果】容易に入手可能な L-Proline を出発原料とし、ジアステレオ選択的なアルキル化を鍵反応として 5 工程で新規脂環式キラルジアミン (5*a*S,10*a*S)-5*a*,10*a*-dimethyldecahydrodipyrrolo[1,2-*a*:1',2'-*d*]pyrazine(**DMPP**) の合成に成功した。合成した **DMPP** の銅錯体を用いてメゾ型 1,2-ジオールの不斉非対称化を行ったところ、検討した全ての基質において **DMPP** は高いエナンチオ選択性を与えることを見出した。さらにアミノトリスヒドロキシメチルメタン誘導体の不斉非対称化反応では、基質構造の最適化の過程で窒素上の置換基に不斉収率が大きく依存することを見出し、最高で 95%ee という化学的手法を用いた例としてはこれまでにない良好な結果を得た。

【結果】L-Proline を出発原料とし、わずか数工程で新規脂環式ピペラジン型キラルジアミン **DMPP** の開発に成功した。また合成した **DMPP** を用いてジオールの不斉非対称化を検討したところ、いずれの場合においても化学収率、不斉収率の面で (-)-Sparteine に優る結果であった。**DMPP** は脂環式ジアミンとして初めて (-)-Sparteine を越えたものであり、今後さまざまな展開が期待される。

## (論文審査結果の要旨)

ジアミンは有機金属試薬の優れたリガンドであり、その反応性や選択性を制御することが知られている。天然の (-)-Sparteine は、金属が関与する不斉反応に汎用されているが、いまだに (-)-Sparteine より優れたキラル脂環式ジアミンは創製されていない。

本論文では、これまで報告例のないピペラジン骨格に着目し、新規脂環式ピペラジン型キラルジアミンの開発とその触媒的不斉反応への応用を学術的な観点および実用的な観点に基づき研究を行い、以下に示す結果を得ている。

1. 入手容易な L-Proline を出発原料とし、ジアステレオ選択的なアルキル化を鍵反応として 5 工程で新規脂環式ピペラジン型キラルジアミン (5*a*S,10*a*S)-5*a*,10*a*-dimethyldecahydrodipyrrolo[1,2-*a*:1',2'-*d*]pyrazine(**DMPP**) の合成に成功している。
2. **DMPP** の銅錯体を用いてメゾ型 1,2-ジオールの不斉非対称化を行い、検討した全ての基質で高いエナンチオ選択性を得ている。
3. **DMPP** の銅錯体を用いて分子内に対称面を有するアミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン誘導体の不斉非対称化を行い、その基質構造の最適化の過程で窒素上の置換基に不斉収率が大きく依存することを見出し、優れたエナンチオ選択性を得ている。
4. 優れた脂環式キラルジアミンである (-)-Sparteine と新規に開発した **DMPP** とを用いた触媒的不斉反応の比較を行い、化学収率および不斉収率の面で **DMPP** が (-)-Sparteine にまさる結果を得ている。

以上のように本論文ではこれまで成しえなかった (-)-Sparteine を越える脂環式キラルジアミンの開発に成功しており、学術的に意義深い。よって審査委員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。