

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 古川 桂 佑

論 文 題 目

化学選択的な1,2-ジオールから $\alpha$ -ヒドロキシ酸および $\alpha$ -ヒドロキシ酸から $\alpha$ -ケト酸への酸化反応の開発

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学講師	澁谷	正俊
委員	名古屋大学教授	山本	芳彦
委員	名古屋大学特任教授	福山	透
委員	名古屋大学教授	北村	雅人
委員	名古屋大学准教授	横島	聡

古川桂佑君の論文「化学選択的な 1,2-ジオールから  $\alpha$ -ヒドロキシ酸および  $\alpha$ -ヒドロキシ酸から  $\alpha$ -ケト酸への酸化反応の開発」は、これまで選択的な酸化が難しいために一般的手法の知られていなかった 1,2-ジオールから  $\alpha$ -ヒドロキシ酸および  $\alpha$ -ヒドロキシ酸から  $\alpha$ -ケト酸への 2 つのアルコール酸化反応に対して、有機ニトロキシラジカル型触媒を用いた効率的な手法の開発に成功している。

アルコールの酸化は、教科書にも掲載されている有機合成化学の基本となる反応である。しかしながら、複雑な分子の合成に於いては、未だ問題となることが多い。古川氏は、その中でも、末端の 2 つの連続する炭素が酸素官能基化された、1,2-ジオールと  $\alpha$ -ヒドロキシ酸の酸化反応を題材として研究を行った。これらの基質の酸化では、1 位と 2 位炭素間の酸化的開裂反応が進行しやすいため、その反応の抑え、目的のアルコールの酸化を進行させる反応の開発が求められる。加えて、1,2-ジオールから  $\alpha$ -ヒドロキシ酸への酸化では、2 つのアルコールのうち、目的の 1 級アルコールのみを選択的に反応させる必要がある。

1,2-ジオールから  $\alpha$ -ヒドロキシ酸への酸化反応の開発研究では、当初、ニトロキシラジカル型酸化触媒の構造を修飾することによって、目的の反応の開発を試みた。その結果、この検討からは、目的の反応を開発することはできなかったものの、その過程で、反応溶媒の種類によって選択性が制御できることを見出した。さらに、選択性発現機構の解析から、TEMPO の酸化体であるオキソアンモニウム塩と亜塩素酸ナトリウムから電荷移動錯体 (TEMPO-ClO<sub>2</sub>) が形成され、この形成が反応選択性に重要な役割を話していることを明らかにした。この電荷移動錯体という化学種自体は、既知であるものの、酸化反応系中で形成されるという報告はこれまでになく、この発見は、ニトロキシラジカル触媒研究に対して重要な一石を投じた。

$\alpha$ -ヒドロキシ酸から  $\alpha$ -ケト酸への酸化反応の開発では、ニトロキシラジカル型酸化触媒とこれまでに開発されてきたほとんどの共酸化剤を用いる条件では、反応は選択的に進行しないものの、空気中の分子状酸素を共酸化剤として用いる空気酸化反応でのみ効率的に進行することを明らかにした。この研究は、分子状酸素が安全性や環境調和性だけでなく、反応性の高い基質の選択的な酸化反応に於いても有用な酸化剤となることを示した。

古川氏が開発し 2 つの反応は、いずれもこれまで有効な一般的方法が確立されていなかった酸化を達成したものであり、その成果が認められ 2 報共に、アメリカ化学会

の **Organic Letters** 誌に掲載された。2 報ともに、古川氏を筆頭著者とするものである。1,2-ジオールから  $\alpha$ -ヒドロキシ酸の酸化反応は、「 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の製造方法」として、特許を出願し、現在公開中である。

これらの成果の学術上、創薬科学上の寄与するところは大きく、本論文提出者である古川桂佑君は、博士(創薬科学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。