

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	コバルト触媒を用いた脱ホルミル化を伴うヒドロペルオキシドの合成、及び白金含有カルボニルイリドを鍵活性種とする多環性骨格構築法
Title(English)	
著者(和文)	渡辺英一
Author(English)	Eiichi Watanabe
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9254号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,草間 博之,鈴木 啓介,後藤 敬,江口 正
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9254号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	渡辺 英一	
		氏名	職名		
論文審査 審査員	主査	岩澤 伸治	教授	江口 正	教授
	審査員	草間 博之	准教授		
		鈴木 啓介	教授		
		後藤 敬	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「コバルト触媒を用いた脱ホルミル化を伴うヒドロペルオキシドの合成、及び白金含有カルボニルイリドを鍵活性種とする多環性骨格構築法」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、アルデヒドからの脱カルボニルを利用したアルキルラジカルの発生法に関する研究と、酵素を用いたアルデヒドの脱ホルミル化によるアルキルラジカルの生成についての研究を概説している。脱カルボニルを伴うアルキルラジカルの生成反応では、中間体として生じるアシルラジカルの反応性が問題となり、その利用は還元反応に限られていること、一方、アルデヒドの脱ホルミル化は生化学的、錯体化学的な研究例が中心であり、合成反応としての利用はほとんどないことを示し、この脱ホルミル化に基づいてアルデヒドから直接的にアルキルラジカルを発生させる一般的な手法を開発する意義について述べている。また、古典的なカルボニルイリドの発生法とそれらを利用した七員環縮環骨格の構築法についても概説し、従来法では反応に用いることのできるイリド前駆体が限定され、その取り扱いに問題があることを指摘し、容易に入手可能なアルキン側鎖を持つ環状ケトンから一挙に七員環縮環化合物を合成する方法論を開発する意義について述べている。

「第一章 コバルト-サレン触媒を用いたアルデヒドからの脱ホルミル化を伴うヒドロペルオキシドの合成」では、まず第一節において、適切な金属錯体を用いてアルデヒドの脱ホルミル化反応を行い、直接的なアルキルラジカルの生成を目指した検討について述べている。種々の条件検討を行ったところ、アルデヒドに対し、触媒量のコバルト-サレン錯体を、過酸化水素存在下、アセトニトリル中、 -20°C で作用させることで、脱ホルミル化の進行したヒドロペルオキシドが良好な収率で得られることを見出している。さらに、本反応は基質一般性良く進行し、様々なアルデヒドから対応するヒドロペルオキシドを良好な収率で与えることを明らかにしている。従来知られているアルデヒドの脱ホルミル化により得られる生成物はアルケンやケトンであったのに対し、本反応ではヒドロペルオキシドが得られる点で非常に興味深い反応であり、さらに本反応は、官能基許容性も広く、良好な収率で生成物を与えるため、有用なヒドロペルオキシド合成法であると述べている。

第二節では、本反応の反応機構についての考察を行っている。まず、最適条件下の反応をプロトン NMR により直接観測したところ、生成物であるヒドロペルオキシドとほぼ同量のギ酸の生成が確認された。この結果は本反応が脱カルボニルではなく、脱ホルミル化を経て進行していることを強く示す結果である。続いて、脱ホルミル化の段階に関する知見を得るべく、分子内に電子不足アルケン部位を有するアルデヒドを用いて反応を行った結果、脱ホルミル化により生じたアルキルラジカルが分子内環化反応を起こした五員環化合物が主生成物として得られることを明らかにしている。この実験結果は本反応がイオン機構ではなく、ラジカル機構で進行していることを示している。以上の結果から本反応が脱ホルミル化反応により進行し、かつその際アルキルラジカル中間体を経由していることを明らかにしている。

「第二章 白金含有カルボニルイリドの[3+2]付加環化反応に基づく多環性骨格構築法」では、側鎖にアルキン部位を有する環状ケトン誘導体を基質として用い、触媒量の白金錯体を作用させることで鍵活性種である白金含有カルボニルイリドを発生させ、これとビニルエーテルとの[3+2]型の付加環化反応により、橋頭位が酸素官能基化された七員環縮環化合物を一挙に合成する手法の開発について述べている。そして、ビニルエーテル、ならびに白金錯体について詳細な検討を行い、適切な反応条件を選択することで二種類の七員環縮環骨格を選択的に構築できることを明らかにしている。本反応は入手容易な環状ケトンに対し、ビニルエーテル存在下、触媒量の白金錯体を作用させるだけで、天然物に広く見られる橋頭位が酸素官能基化された七員環縮環化合物を得ることができると、合成化学的に非常に有用な反応である。さらに、反応条件を適切に選択することで、二種類の七員環縮環骨格を作り分けることが可能であり、学術的にも興味深い骨格構築法であると述べている。

「総括」では、本研究で得られた知見を総括すると共に、本研究の成果及び有用性について述べている。

以上要するに、本研究はコバルト触媒による脱ホルミル化を利用し、アルデヒドから直接的にアルキルラジカルを発生させ、ヒドロペルオキシドを得る反応、ならびに縮環構造を有する白金含有カルボニルイリドの[3+2]付加環化反応により生じるカルベン錯体の反応性を制御し、二種の七員環縮環骨格を構築する方法を開発したものである。これらの成果は有機合成化学において重要な知見であり、理化学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。