

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イミドイルシランを用いた新規分子変換手法の開発、及び天然有機化合物Yuremamineの全合成研究
Title(English)	
著者(和文)	大山智也
Author(English)	Tomoya Ohyama
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10067号, 授与年月日:2016年3月26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10067号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

イミドイルシランを用いた新規分子変換手法の開発 及び天然有機化合物 Yuremamine の全合成研究

第一章「天然有機化合物 Yuremamine の全合成研究」では、yuremamine として報告された天然有機化合物の合成とその構造確認、及び三種の立体異性体の合成に関する検討結果を述べた。筆者は修士課程において、当研究室で開発された白金含有アゾメチンイリドの[3+2]付加環化反応を基盤として yuremamine の母骨格を構築し、yuremamine のヒドロキシ基が全てアリル基で保護された化合物の合成に既に成功していたが、最終段階の保護基の除去が容易でないことが明らかとなっていた。まず、フェノール性水酸基の5つのアリル基の除去について詳細な検討を行い、 π -アリルルテニウム錯体を触媒とする手法においてのみ目的の反応が効率良く進行することを見出し、合成・単離に成功した標的化合物の各種スペクトルが文献値と顕著に異なることから天然物の構造決定に誤りがあることを示した。そこで、天然物の正しい構造が報告された構造の立体異性体である可能性を考え、可能な全ての立体異性体の合成を検討し、ヒドロキシ基がアリル基で保護された三種の立体異性体を簡便に合成することに成功した。最終段階のアリル基の除去は、二種の異性体については π -アリルルテニウム錯体を用いる手法にて効率良く進行したものの残る一種の立体異性体は脱保護生成物が極度に不安定であり、パラジウム錯体とシランを用いた条件においてのみ、不純物混じりながら目的物が得られた。しかし、合成した三種の立体異性体の ^1H NMR スペクトルもまた文献値とは異なり、これより yuremamine として提出された平面構造そのものが誤りであることが明らかとなった。

第二章「イミドイルシランを用いた新規分子変換手法の開発」では、含窒素化合物の新規合成手法の開発を念頭に、これまで合成化学にほとんど利用されていないイミドイルシランを用いた反応開発の結果について述べた。まず、イミドイルシランの光誘起一電子酸化反応によるイミドイルラジカル発生手法の開発では、イミドイルシランがシリル基を持たない単純アルジミンに比べて低い酸化電位を示すことを実験的に確認し、このケイ素置換基の効果により適切な増感剤を用いることで光誘起一電子酸化が可能となること、ならびにこの酸化によりイミドイルラジカルが発生し、不飽和カルボニル化合物との分子間カップリングが実現できることを見出した。本反応はイミドイルシランの光増感一電子移動反応によって室温下、光照射という穏和な条件下でイミドイルラジカルを簡便に発生できることから、有機スズやセレン化合物等を必要とする従来のイミドイルラジカル生成手法に比べて優れた手法となり得るものである。