

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)	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		大山 智也	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	岩澤伸治		教授		江口正	教授
	審査員	草間博之		教授	審査員		
		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「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」と題し、序論、本論二章、及び総括からなっている。

「序論」では、まず天然有機化合物 Yuremamine の合成研究に関する過去の報告例を概観し、全合成の実現には基本骨格である pyrrolo[1,2-*a*]indole の効率的合成が重要となることを指摘すると共に、この目的に白金含有アゾメチンイリドの[3+2]付加環化反応を利用することの利点を述べている。また、Yuremamine の全合成に関する著者の修士課程における研究成果を示し、実際に同反応の利用により効率良く Yuremamine の骨格の構築を実現できること、ならびに、本研究の目的が Yuremamine の初の全合成の達成とその構造確認であることを述べている。また本論文のもう一つの研究課題であるイミドイルシランを用いた新規分子変換手法の開発に関しては、その目的が合成化学的にほとんど活用されていないイミドイルシランの新たな反応性を見出し、これを利用して新規な含窒素化合物合成手法を開発することであると述べ、イミドイルシランの反応性に関する過去の報告例を紹介すると共に、適切な反応設計により光誘起一電子酸化反応に基づく新規なイミドイルラジカル生成手法の開発が可能と考えられると述べている。

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ている。著者が修士課程において確立した合成経路により、Yuremamine の 5 つのフェノール性水酸基をアリル基で保護した化合物の合成は可能となっていたが、これら保護基の除去は最終生成物の不安定さゆえに大変困難なものであった。本論文では、まず 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すとともに、生成物の単離精製条件を精査することにより標的化合物の提唱構造の初の全合成を達成している。また、合成・単離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を明らかにし、天然物の構造決定に誤りがあると結論している。さらに、文献で報告された構造の立体異性体三種についても、先の合成中間体を活用して簡便に合成することに成功し、これらの ^1H NMR スペクトルも天然物のデータとは異なることを明らかにした。これにより、Yuremamine として提出された平面構造自体が誤りであるとの結論を導いている。

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、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て、含窒素化合物の新規合成手法の開発を行った結果を述べている。まず、光誘起一電子酸化によるイミドイルシランからのイミドイルラジカル発生手法の開発を検討し、適切な増感剤の存在下でイミドイルシランに光照射を行うと、1 電子酸化によるカチオンラジカル種の生成と脱シリルを経てイミドイルラジカルが生じ、これが不飽和カルボニル化合物と分子間カップリングを起こすことを見出している。また同反応はアルジミンを用いては進行しないこと、イミドイルシランがアルジミンに比べて低い酸化電位をもつことを示し、ケイ素置換基の存在が反応の進行に必須であることを明らかにしている。またイミドイルシラン上の置換基効果の検討より、目的の反応の効率化には、はじめの 1 電子酸化過程よりも脱シリルの過程が重要であることを示す結果を得ている。本手法は、有機スズやセレン化合物等の毒性の高い化合物を必要とする従来法に比べて簡便にイミドイルラジカルを生成可能であり、合成化学的に有用な手法となり得ると結論している。

総括では、天然有機化合物 Yuremamine の全合成研究及びイミドイルシランを用いた新規分子変換手法の開発のそれぞれに関し、得られた知見を総括し、その意義を述べている。

以上要するに、本論文は Yuremamine として報告された構造の初めての全合成を達成し、さらにその全立体異性体の効率的合成を実現したものである。さらに、イミドイルシランの光誘起電子移動に基づくイミドイルラジカル発生手法を開拓し、新たな含窒素化合物合成法を開発したものである。これらの成果は、全合成研究の実践によって天然物の構造決定が誤りであることを明らかにしたものであり、また、これまでほとんど活用されていなかったイミドイルシラン類の新たな合成化学的利用法を提供するものであり、いずれも学術的価値のある成果であり理学的に貢献することが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。