

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	面不斉を有するカルバパラシクロファンの立体選択的合成と立体化学に関する研究
Title(English)	Synthetic Approach to Multifunctional Planar Chiral Carba-paracyclophane and its Stereochemical Properties
著者(和文)	鄭善牙
Author(English)	Sunna Jung
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10069号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木 啓介,大森 建,岩澤 伸治,後藤 敬,豊田 真司
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10069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

(博士課程)

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		鄭善牙	
論文審査 審 査 員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	鈴木啓介	教授	審査員	豊田真司	教授	
	審査員	大森 建	准教授				
		岩澤伸治	教授				
		後藤 敬	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「面不斉を有するカルバパラシクロファンの立体選択的合成と立体化学に関する研究」と題し、序論および本論 2 章、結語から構成されている。

序論では、シクロファンが有する面不斉の概念とともに、これまでに報告されている面不斉パラシクロファンの構造を構築した例と天然由来の光学活性パラシクロファン類縁体の立体選択的な合成例を挙げるとともに、合成化学的観点から本研究の意義を述べ、またその背景を概説している。

第 1 章は「非対称カルバパラシクロファンの合成研究(Synthetic approaches toward the unsymmetric carba-paracyclophanes)」と題し、異なる側鎖をシクロファン構造の基となる芳香環単位に順次導入し、非対称カルバパラシクロファン構築を可能とする新たな手法を開発したことについて述べている。本研究ではまず側鎖の合成法を改良し、より効率的な側鎖の合成法を見出している。これにより、炭素鎖の長さが異なる側鎖単位を簡便にかつ自在に合成することが可能となった。なお、以前当研究室で開発したシクロファンの合成法では、同一の側鎖を芳香環単位に同時に結合させるため、原理的に C_2 対称性をもつシクロファンしか合成できないという問題があった。これに対し、本研究では芳香環単位に段階的に側鎖を導入する手法を見出し、非対称型環化前駆体の自在合成が可能となった。実際にこの手法を用い、従来合成困難であった[13]シクロファン誘導体の合成に成功した。続いて、シクロファン構造を形成する大環状構造の構築について検討している。上の方法で調製した環化前駆体は、側鎖上に存在する 2 つのスルフィニル基と芳香環上に存在する 2 つの水酸基（フェノール）との間に水素結合を形成させることにより側鎖の局所的な配座が固定されるため、これを用いて閉環メタセシス反応を行うと、その配座を保ったまま環化反応が進行し、環形成時に生じる面性不斉の制御が可能であった。本研究ではさらにこの側鎖の配座制御法が 1 つの水素結合を形成させるのみで有効に働き、面選択的にシクロファン構造を構築できることを明らかにしている。具体的には、2 つあるスルフィニル基のうち的一方をスルホニル基やメチル基など、アキラルな置換基に置き換えた環化前駆体を合成し、それを用いて閉環メタセシス反応を行い対応する光学活性カルバパラシクロファン誘導体を合成することに成功している。その際、置換基の種類により環化前駆体の側鎖部の動的挙動が異なることが分った。また、スルホニル基を持つ基質についてはその側鎖部の回転障壁を求めることができた。また本章では、芳香環部にフェノール以外のアルキル基を導入し、側鎖上のキラルなスルフィニル基の立体化学的情報が環形成時の面選択性に反映されるか実験を行った結果について述べている。

第 2 章は「パラシクロファンの官能基変換及び応用(Functionalization of the paracyclophanes)」と題し、光学活性シクロファンの官能基変換の結果について述べている。すなわち、合成したカルバパラシクロファンはスルフィニル基とフェノールを有するため、それらを活かして様々な官能基変換が可能である。まずはスルフィニル基をスルホキシド-リチウム交換反応により対応するビニルリチウム種に変換した後、プロトン化剤やホルミル化剤を作用させ、対応する誘導体の合成を行っている。また得られたビスアルデヒドを Wittig 反応に付し、側鎖伸張を行った後、再び閉環メタセシス反応を行うことにより、二重架橋型シクロファン誘導体の合成に成功している。さらに、フェノールの保護基を除去した後、芳香環部分を酸化することにより、対応するキノン誘導体を得ることも成功している。合成した化合物のキノン部は、二重架橋鎖により立体保護されており、通常のキノンよりも化学的安定性が高く、また架橋環に対し回転運動を起こさないことが明らかとなった。一方、フェノール部をノナフルオロブタンスルホニル基(ONf)に変換後、園頭反応に付し、フェノール基をアルキル基に変換している。ここで導入したアルキル鎖を利用して、再び閉環メタセシス反応を行ったところ、 D_2 対称性を持つスクリュエ型二重架橋シクロファン誘導体を合成することに成功した。

結語では、本研究を総括するとともに、開発した合成法が多様なシクロファン誘導体の合成に応用可能であるなど、その有機合成化学分野における意義を述べている。

以上要するに、本論文は光学活性カルバパラシクロファンの合成研究について述べたものであり、これらの成果は理学上、貢献するところが大きい。よって本論文は、博士（理学）論文として十分価値のあ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。