

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フルオロエノンの反応性に関する研究およびペレニポリド類の合成への応用
Title(English)	
著者(和文)	森田将夫
Author(English)	Masao Morita
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10064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,工藤 史貴,豊田 真司
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10064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	森田将夫		
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	工藤史貴	准教授
	審査員	大森 建	准教授			
		岩澤伸治	教授			
豊田真司		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「フルオロエノンの反応性に関する研究およびペレニポリド類の合成への応用」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、フッ素原子の化学的性質とそれ由来する有機フッ素化合物の特徴的な反応性や物性について述べ、また、多様な化学的変換に適応する合成単位としてシクロヘキサジエノンの有用性を指摘し、その合成応用例について概説している。

第 1 章は「ジフルオロシクロジエノンの反応性」と題し、フルオロエノンの反応性について述べている。その反応性を調べるにあたり、スピロエーテル環構造を持つジフルオロシクロヘキサジエノン誘導体をモデル化合物として設定した。はじめに、このモデル化合物の合成法を検討している。その結果、1,3,5-トリフルオロベンゼンを出発原料として用い、芳香族求核置換反応とフッ素原子を配向基として利用することにより、わずか 4 工程で調製することに成功している。

続いてこのモデル化合物を用いて、その反応性を検証している。本化合物にアルコキシド、アミン、チオラートおよびエノラート等の求核剤を作用させた結果、 -78°C 下にて速やかに置換反応が進行し、フルオロ基を対応するアルコキシ基、アミノ基、チオ基あるいはアルキル基へ変換することができた。また、テトラヒドロフラン環あるいは 5 員環ラクトン上に不斉点を有するジフルオロシクロヘキサジエノン誘導体に対して同様な置換反応を試みたところ、高いグルーブ選択性が発現し、対応する置換体が高立体選択的に得られることを見出した。次に、本モデル化合物に種々のジエンを作用させたところ、1,3-ブタジエンやダニシエフスキージエンとの間では、反応は進行しないが、より反応性の高いブラッサードジエンあるいはラワルジエンを作用させると、Diels-Alder 反応および芳香化が連続的に進行し、対応するナフトキノ誘導体が一挙に得られることが分った。

第 2 章は「ペレニポリド類の全合成研究」と題し、本化合物群の全合成研究について述べている。全合成を行うにあたり、第 1 章で明らかにした(1) β 位のフッ素原子が、容易に求核置換を受けること、(2)フルオロエノン部位が親ジエン体として振る舞うこと、の 2 点を利用している。具体的には 1,3,5-トリフルオロベンゼンを出発化合物として用い、鍵中間体となるジフルオロシクロジエノン誘導体を調製している。次いで、母骨格となる α -テトラロン構造を構築するため、適切に官能基を備えたシロキシジエン誘導体との Diels-Alder 反応を試みたが、用いたシロキシジエンがルイス酸および熱に対して不安定であり、分解やシリル基の 1,5-転位による失活を招いた。また、一般に Diels-Alder 反応に有効とされる過塩素酸リチウムあるいはリチウムトリフラートを促進剤として用い、反応を試みたが、いずれも低収率に留まった。そこで、中性条件下で反応を促進させるため、超高圧下 (約 10000 気圧) で反応を行ったところ、大幅に収率を改善することに成功した。続いて得られた生成物に残されたフルオロ基を付加脱離反応によりメトキシ基へ置換し、ペレニポリド A の初の全合成を達成した。また、ペレニポリド A を酸性条件下メタノールと反応させると、ペレニポリド B へ変換可能であることも明らかにした。一方、モレキュラーシブス 3A を用い、ペレニポリド A をメタノールと反応させると、オキシマイケル付加反応が進行し、ペレニポリド C へと変換できることも分った。

結語では、本研究を総括するとともに、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、本論文はフルオロエノンの新たな反応性およびその応用例として天然有機化合物の全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。