

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高度に酸化されたクロメン系天然物オキシラペンチンDの全合成研究
Title(English)	
著者(和文)	坂井飛大
Author(English)	Takahiro Sakai
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10907号, 授与年月日:2018年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木 啓介,大森 建,江口 正,豊田 真司,鷹谷 絢
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10907号, Conferred date:2018/6/30, 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	坂井飛大	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	鈴木啓介	教授	鷹谷 絢	准教授
	審査員	大森 建	准教授		
		江口 正	教授		
豊田真司		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「高度に酸化されたクロメン系天然物オキシラペンチンDの全合成研究」と題し、序論、本論 2 章および結語から構成されている。

序論では、標的化合物の構造的特徴を紹介するとともに、本研究の意義と目的について述べている。また、顔愚物の母核である 2,4,10-トリオキサアダマンタン骨格に注目し、*myo*-イノシトールが同じ酸素官能基の置換様式を持つことから、これを出発物質として選択したことを説明している。

第一章では、この合成において問題となる、橋頭位における結合形成に向け、1) カルベンの C-H 挿入反応、2) 橋頭位アニオンを活用した検討結果について述べている。はじめに、1) の戦略に基づく検討では、種々のジアゾ化合物に対するロジウム触媒を用いたカルベノイドの発生と、トリオキサアダマンタン骨格の橋頭位の C-H 挿入反応を試みたが、反応は進行せず、目的の橋頭位の官能基化を行うことはできなかったと述べている。これはトリオキサアダマンタン骨格の配座が固定されており、酸素原子からの -I 効果を強く受けるため、目的の橋頭位の C-H 結合の反応性が低下しているためであると指摘している。一方、2) の戦略に関する検討では想定した橋頭位アニオン前駆体には二つの α プロトンが存在するため、位置選択的な脱プロトンが必要となるが、9 位に相当する位置の水酸基に配位性基を導入することにより、4 位選択的に脱プロトンできると考えた。まず、*myo*-イノシトールを対応するオルトエステル誘導体へと変換し、さらに分子内に存在する三つの水酸基を区別して変換を進め、橋頭位アニオン前駆体であるヒドラゾン誘導体へと導いた。このヒドラゾン誘導体に対し TMEDA 存在下、*n*-BuLi を塩基として作用させ橋頭位アニオンを発生させた後、臭化マグネシウムジエチルエーテル錯体、ヨウ化銅 (I)、臭化プレニルを順次加えると、目的の橋頭位をプレニル化することに成功した。この時、ヒドラゾンの窒素上の置換基にも配位性基を導入することにより、脱プロトンの位置選択性とプレニル化の収率が改善されることを見出したと述べている。

第二章では、オキシラペンチンDの全合成に向け、第一章で導入した橋頭位のプレニル基を足がかりとしてテトラヒドロピラン環の構築と、エンイン側鎖を導入した結果について述べている。まず、テトラヒドロピラン環の構築に関し、分子内チオエーテル化やヨードエーテル化を試みたところ、反応はいずれも円滑に進行し、目的のテトラヒドロピラン環を構築することができた。しかしこのテトラヒドロピラン誘導体の 2 位に酸素官能基を導入するため種々検討を行ったが、近傍のオルトエステル部位の立体障害により酸素官能基を導入することは困難であることが分かった。そこで、酸素官能基の導入と環化反応を同時に行うことを企画した。プレニル基をエポキシ化した後、酸性条件での環化反応を検討した結果、バナジウム触媒を用いると、ジアステレオ選択的なエポキシ化が進行することを見出した。さらに、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールを溶媒として用いると、収率が向上することが分かった。最後に、位置選択的な酸化とエンイン側鎖の導入に関し種々検討した結果、酸化剤としてオキシアンモニウム塩を用いると第二級アルコールの酸化が位置選択的に進行することが分かった。さらに、得られたケトンに対しアセチドを求核付加させることにより、オキシラペンチンDの初の全合成を達成した。得られた合成品の各種スペクトルは文献値一致した。また、得られた合成品から単結晶が得られ、X線結晶構造解析を行うことにより、オキシラペンチンDの構造を再確認することができた。

結語では本博士研究を総括するとともに、本合成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、本論文は高度に酸化されたクロメン系天然物の一つであるオキシラペンチンDの全合成研究について述べたものであり、その成果は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) 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。