

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Regio- and Stereoselective Construction of Tertiary and Quaternary Stereogenic Carbon Centers via Allylic Substitution with Alkyl- and Arylcopper Reagents
著者(和文)	FENGCHAO
Author(English)	Chao Feng
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9301号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 雄一,占部 弘和,秦 猛志,湯浅 英哉,梶原 将
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9301号, Conferred date:2013/9/25, 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		馮超 (FENG Chao)	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	小林 雄一		教授		梶原 将	教授
	審査員	占部 弘和		教授	審査員		
		秦 猛志		准教授			
		湯浅 英哉		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は『Regio- and Stereoselective Construction of Tertiary and Quaternary Stereogenic Carbon Centers via Allylic Substitution with Alkyl- and Arylcopper Reagents』と題し、英文で書かれ、6章から構成されている。

第一章『General Introduction』では、アリル化反応を使って第三級炭素と第四級炭素を構築する研究の背景並びに位置選択性や立体選択性などの問題点について概説し、本研究の目的について述べている。また、アリルエステルとしてアリルピコリン酸エステルに着目した理由と可能性についても言及している。

第二章『Installation of a Chiral Side Chain to a 2-Alkylidene-1-cycloalkan-1-ol Unit by Using Allylic Substitution』では、シクロアルカノン(具体的にはシクロペンタノンとシクロヘキサノン)とアルデヒドとのアルドール縮合の後、不斉還元して合成した 2-アルキリデン-1-シクロアルカノールのピコリン酸エステルに対して Grignard 試薬 (RMgBr) から調製した有機銅試薬を用いてアリル化反応を研究している。反応は位置選択的にオレフィン側で進行し、側鎖上に第三級炭素を立体選択的に構築できたと述べている。アリルピコリン酸エステルの合成も考慮するとシクロアルカノンにキラル炭素をもつ側鎖を連結する合成法としてとらえることが出来ると述べている。

第三章『Synthesis of 2,6-trans-Disubstituted Cyclohexanone via Allylic Substitution of exo-Cyclic Picolinates Followed by Ozonolysis』では、6 位に置換基を持つ 1-シクロヘキセニルエチルアルコールのピコリン酸エステルに対してアリル化反応を行い、位置選択的かつ立体選択的に得られた 2,6-ジ置換-1-アルキリデンシクロヘキサンのアルキリデンオレフィンをオゾン酸化してカルボニル基へと変換している。こうして合成した 2,6-ジ置換-1-シクロヘキサノンの 2 つの側鎖は従来のエノレート法では合成できないトランス配置をしており、ここで明らかにした変換反応は合成的に有用であると強調している。さらに光学活性体を使った研究から、ピコリン酸脱離基によって反応の位置が制御され、一方で環上の 6 位置置換基に対して逆側から銅試薬が近づいて立体化学が決定されることを明らかにしている。

第四章『Construction of Chiral Quaternary Carbon Centers with Arylcopper Reagents』では、3,3-ジ置換アリル部位の 3 位に芳香族(Ar)基を導入して第四級炭素を構築する研究を行っている。まず、ArMgBr と CuBr から調製した従来の有機銅試薬 (ArMgBr/CuBr) では位置選択性も反応性も共に低かったと述べている。そして、CuBr 以外の銅塩を探索した結果、Cu(acac)₂ を用いると反応性も位置および立体選択性も向上したと述べている。この際、ArMgBr/ Cu(acac)₂ の比率は 2:1 にする必要がある。なお、1:1 では反応が進行せず、3:1 では位置選択性が非常に低下したと述べている。この章の後半では、光学活性なアリルピコリン酸エステルを使い、アリル化反応が anti で進行することを確認している。さらに、多数の反応例を挙げてこの反応の一般性を示している。

第五章『Construction of Chiral Quaternary Carbon Centers with Alkylcopper Reagents』では、アルキル基を導入して第四級炭素を構築する研究を行なっている。この場合、前章にて見出した Cu(acac)₂ よりも CuBr を用いて調製したアルキル銅試薬を使うと選択性高くかつ収率よく反応したと述べている。

第六章『Summary』では、本論文で得られた結果について総括している。

これを要するに、本論文では、アリルピコリン酸エステルのアリル化反応を使って第三級炭素と第四級炭素を構築する有機銅試薬系を確立したものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位として十分な価値があるものと認められる。