

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	β - 水素脱離の抑制を鍵とする1,6-エンインの触媒的不斉環化反応の開発
Title(English)	Development of catalytic asymmetric cyclizations of 1,6-enynes suppressing β -hydride elimination as key steps
著者(和文)	益富光児
Author(English)	Koji Masutomi
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10456号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,三上 幸一,田中 浩士,伊藤 繁和,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10456号, Conferred date:2017/3/26, 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		益富 光児	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	田中 健		教授		桑田繁樹	准教授
	審査員	三上 幸一		教授	審査員		
		田中 浩士		准教授			
		伊藤 繁和		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「 β -水素脱離の抑制を鍵とする 1,6-エンインの触媒的不斉環化反応の開発」と題し、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた不斉環化反応の開発について述べられており、序論と四章構成の本論から構成されている。

序論では、これまで報告されてきた遷移金属錯体触媒による付加環化反応には大きな制限があったこと、 β -水素脱離の進行によって目的化合物が得られないことがその要因の一つであること述べられている。そして、反応基質の設計により反応中間体の立体配座を制御することで、 β -水素脱離の抑制が達成できるという仮説について説明している。

本論第一章「1,6-エンインとアクリルアミドの不斉[2+2+2]付加環化反応」では、これまでに達成されていなかったエンインとアルケンの分子間不斉[2+2+2]付加環化反応が、アルケンとして電子不足アルケンであるアクリルアミドを用いることで、温和な条件で進行し、対応するシクロヘキセンが高収率かつ高い位置/ジアステレオ/エナンチオ選択性で得られることを明らかにしている。

第二章「1,6-エンインとエナミドおよびビニルエステルの不斉[2+2+2]付加環化反応」では、アルケンとして電子豊富アルケンであるエナミドやビニルエステルを用いて反応を行うことで、第一章と同様の反応が高選択的に進行することを明らかにしている。

以上の二章により、 β -水素脱離の抑制には配位性官能基の導入により七員環ロダサイクルのコンフォメーションを制御することが重要であり、アルケンの電子密度には依存しないことが明らかにされている。

また、第一章および第二章において得られたシクロヘキセン誘導体は、酸化および還元によりオクタヒドロイソインドール誘導体へと変換可能であることが示されている。また第二章において、配位性官能基として導入したアセチルアミノ基を脱離基として用いた官能基変換を経て、天然物である(-)-ボロサジエノンの不斉全合成が達成されている。

第三章「アルキニルエナミドとアルキンの不斉[2+2+2]付加環化反応を鍵とする(-)-クリニンの全合成研究」では、1,6-エンインとして *N*-ホモプロパルギルスルホニルエナミドを用いることで、インドール還元体を母核に有する天然アルカロイド「(-)-クリニン」の不斉全合成が可能となるという仮説が示された。実際に、新規化合物である *N*-ホモプロパルギルスルホニルエナミドを合成しシリルアセチレンとの分子間不斉[2+2+2]付加環化反応を検討し、目的の付加環化反応生成物が高い位置およびエナンチオ選択性で得られ、その後の酸化と還元により(-)-クリニン全合成中間体の高立体選択的合成を達成している。

第四章「 γ 位炭素-水素結合活性化反応を経由する 1,6-エンインの不斉環化異性化反応」では、一置換アルケン部位をもつ 1,6-エンインの β -水素脱離を経由した環化異性化反応の報告例について説明し、1,1-二置換アルケン部位をもつ 1,6-エンインを用いて β -水素をもたない反応中間体を設計すれば、 γ -水素脱離を経由する不斉環化異性化反応が進行するという仮説が示されている。

検討の結果、1,1-二置換アルケン部位をもつ 1,6-エンインの反応において、エンインの架橋鎖にカルボニル基を導入すると γ -水素脱離が促進され、目的の不斉環化異性化反応が進行し二環性シクロプロパンが良好な収率とエナンチオ選択性で得られることが明らかにされている。

また、カルボニル基としてベンジルエステル部位を架橋鎖に導入した生成物に酸を加えることでラクトン化反応が進行し、不斉中心を保持した二環性ラクトンが合成できることが明らかにされている。

以上のように本論文は、反応基質の設計によって β -水素脱離が抑制され、不斉環化反応が高い収率と立体選択性で進行することを述べた学術的に意義ある論文であるとともに、開発した不斉環化反応により有用化合物の合成が達成できることも示されており、学術的にも工学的にも意義ある結果が述べられている。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値が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。