SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

基質特異性に基づく触媒的不斉アミドアリル化反応の開発と応用

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2016-06-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 村田, 優介 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00009592

（課程博士・様式９）　　審　査　要　旨

専攻　光・ナノ物質機能　学籍番号 55345006　学生氏名　村田　優介

論文題目　基質特異性に基づく触媒的不斉アミドアリル化反応の開発と応用

アリル基の β 位にアミド基を導入した β-アミドアリルすずによるアルデヒドの触媒的不斉アミドアリル化反応は、光学活性 α-メチレン-γ-ブチロラクトン合成において極めて有用な手法である。本学位論文は、環状および鎖状隣接ジカルボニル化合物に対する触媒的不斉アミドアリル化反応を検討することで、本反応の基質適用性の調査とその拡張、およびこれまでに報告例の無い抗腫瘍性スピロラクトン型オキシインドールの不斉合成法の開発について実験結果をまとめたものである。

第 1 章は序論で、様々なカルボニル化合物に対するアリルすずによる不斉アリル化反応について示し、この種の反応に関する研究動向と、β-アミドアリルすずによる触媒的不斉アミドアリル化反応の現在までの動向について述べ、本学位論文の位置づけとその目的を示している。

第 2 章では、イサチン誘導体を基質とした触媒的不斉アミドアリル化反応について述べており、種々の条件検討の結果、第 2 級アミド基をもつ β-アミドアリルすずとの反応が、全ての基質において定量的かつほぼ完全なエナンチオ選択性にて対応するアミドアリル付加体を与えることを機構面と共に明らかにしている。得られたアミドアリル付加体はラクトン化反応と続くハロゲン化反応により、エナンチオマー過剰率を損なうことなく目的とする抗腫瘍性スピロラクトン型オキシインドールへと誘導することに成功し、本化合物の初の不斉合成法の確立を達成している。

第 3 章では、不斉アミドアリル化反応の更なる基質適用性の拡張を目的に、鎖状カルボニル化合物に対する反応性について調査している。その結果、モノケトンや 1,3-ジカルボニル化合物に対しては反応が進行しない一方、隣接ジカルボニル化合物に対してはエナンチオ選択的に進行することを見出し、とりわけ α-ケトエステル構造をもつ基質との反応が定量的かつほぼ完全なエナンチオ選択性にて対応するアミドアリル付加体を与えることを明らかにしている。得られたアミドアリル付加体は先程と同様のラクトン化反応を行うことで、エステル官能基を有する新規な α-メチレン-γ-ブチロラクトンへと光学純度の低下を伴うことなく誘導することにも成功している。

以上のように、本研究で β-アミドアリルすずによる触媒的不斉アミドアリル化反応について詳細に調査し、本反応が隣接ジカルボニル化合物類に対してほぼ完全なエナンチオ選択性で進行するといった基質特異性を持ち合わせている知見に加え、この反応を応用することで有用化合物へと誘導可能であることを示している。これらの興味深い知見は、今後の有機合成化学の発展に大きく貢献することが期待でき、学術的に有用な研究成果である。従って、本学位論文は博士 (工学) の学位を授与するに充分な内容であると認定する。