

論文内容の要旨

博士論文題目 エンイン類の環化カルボニル化反応における
新規カルボニル源の探索

氏 名 池田 圭一

(論文内容の要旨)

アルキン、アルケン鎖を有するエンイン類の環化カルボニル化反応は、単段階で双環性ケトン誘導体を構築できる非常に有用な反応である。この反応は、様々な遷移金属錯体を触媒として反応が進行することが報告されているものの、それら全ての反応において、カルボニル源は極めて毒性の高い一酸化炭素ガスである。近年、この反応において、アルデヒドやギ酸エステルを一酸化炭素ガス代替試薬として用いた、簡便かつ安全に実施する手法が相次いで開発されている。本論文では、この化学変換における新たなカルボニル源として、入手容易で持続的供給可能なバイオマス由来の炭素資源である糖類や糖アルコールを利用することに成功した。また、これまでに解明されていなかった、アルデヒド代替法によるエンイン類の環化カルボニル化の反応機構の詳細について明らかにした。

第一章では、糖類のなかでも最も単純で自然界に豊富に存在する単糖であるグルコースに注目した。グルコースそのものを用いた反応では、低収率ながらも目的とするエンインの環化カルボニル化体を得られ、グルコースをカルボニル源として利用できることを初めて実証した。グルコースの溶媒に対する低溶解性を考慮し、カルボニル源として利用するアノマー位以外の水酸基を有機基で修飾することにより、カルボニル化合物の収率を大幅に向上させることに成功した。また、この反応では、グルコース以外の他の安価な糖類や、グルコースを熱分解することによって得られる2-ヒドロキシメチルフルフラールも同様にカルボニル源として働くことを見出した。

第二章では、同じくバイオマス由来の入手容易かつ安価な糖アルコールのグリセロールやマンニトールに注目し、それらから容易に誘導可能なグリセルアルデヒド誘導体をカルボニル源として利用することを目的とした。その結果、一章の糖類誘導体を用いた反応と比較し、より穏和な条件下で反応は進行し、高収率で目的のカルボニル化体を得られることを見出した。このグリセルアルデヒド誘導体を用いた手法では、幅広いエンインの基質適用性を示し、様々なカルボニル化合物を高収率かつ高エナンチオ選択的に得ることに成功した。

第三章では、各試薬の濃度変化によるカルボニル生成物の初速度を求めることにより、反応機構の考察を行った。ここでは、本反応が複数の反応経路で進行していることを示唆する結果が得られた。またリン配位子量の変化により、リン配位子の結合していないロジウム錯体が環化カルボニル過程に高い活性を示すことを明らかにした。

以上、本論文では、エンイン類の環化カルボニル化反応において、入手容易なバイオマス由来炭素資源である糖類および糖アルコールをカルボニル源として利用できることを明らかにした。本成果は、これら炭素資源を利用した簡便に実施できる新しいカルボニル化法を提供するだけでなく、合成化学におけるバイオマス由来炭素資源の利用法を拡大するものである。

(論文審査結果の要旨)

アルキン、アルケン鎖を有するエンイン類の環化カルボニル化反応は、単段階で双環性ケトン誘導体を構築でき、多環式炭素骨格構築に有用な化学変換である。従来、様々な遷移金属錯体を触媒としてこの反応が進行することが開発されてきたが、いずれにおいても、カルボニル源として極めて毒性の高い一酸化炭素ガスが使用されていた。近年この反応において、アルデヒドやギ酸エステルを一酸化炭素ガス代替試薬として用いた、より簡便かつ安全に実施できる手法が相次いで開発されている。本論文では、この化学変換における新たなカルボニル源として、入手容易で持続的供給可能なバイオマス由来の炭素資源を利用することを目的として、以下の成果を得ている。

1. 糖類のカルボニル源としての利用検討

糖類のなかでも最も単純で天然に豊富に存在する単糖であるグルコースに注目し、そのカルボニル源としての利用を検討した結果、グルコースそのものを用いて低収率ながらも目的とするエンインの環化カルボニル化が進行することを見出した。さらに、カルボニル源として利用するアノマー位以外の水酸基を有機修飾することにより、カルボニル化合物の収率を大幅に向上させることに成功した。また、2-ヒドロキシメチルフフルアルも同様にカルボニル源として働くことを見出した。

2. 糖アルコール誘導体のカルボニル源としての利用検討

同じくバイオマス由来の入手容易でかつ安価な糖アルコールであるグリセロールやマンニトールから容易に誘導可能なグリセルアルデヒド誘導体に注目し、そのカルボニル源としての利用を検討した。その結果、上述のグルコース誘導体を用いた反応と比較して、より高収率で目的のカルボニル化体を与えることを明らかにした。このグリセルアルデヒド誘導体をカルボニル源とした場合、様々な骨格のエンイン類を環化カルボニル化でき、種々の多環式シクロペンテノン誘導体を、高収率、高エナンチオ選択的に合成できることを明らかにした。

3. アルデヒド代替環化カルボニル化の反応機構の解明

本論文で開発したアルデヒド代替環化カルボニル化反応において、各反応成分の濃度がカルボニル体生成速度に与える影響を調査することにより、反応機構の考察を行った。本反応が複数の反応経路で進行していることを示唆する結果が得られた。またリン配位子量の変化により、リン配位子の結合していないロジウム錯体が環化カルボニル過程に高い活性を示すことを明らかにした。

以上のように、本論文では、エンイン類の環化カルボニル化において、入手容易なバイオマス由来炭素資源をカルボニル源として利用できることを明らかにした。本論文の研究成果は、入手容易な炭素源を利用して簡便に実施できる新しいカルボニル化法を提供するだけでなく、これら炭素資源の合成化学的な利用を大きく広げるものである。よって、審査委員一同は本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。