論文内容の要旨

博士論文題目 環状エノンとエチレンとの不斉[2+2]光付加環化反応の開発

氏名 古谷 聡健

【背景】有機光反応のなかでもエノン (α , β -不飽和ケトン) とオレフィンとの[2+2]光付加環化反応は、天然物合成の有用な鍵中間体である四員環化合物の合成に有用な反応であり、多くの天然物合成に利用されている。しかしながら、光学活性な天然物を合成するために必須である不斉[2+2]光付加環化反応の研究例は少なく、合成化学的に十分な立体選択性は達成されていない。このような観点から、近年精力的に不斉[2+2]光付加環化反応が研究されている。

【目的】本研究では環状エノンとエチレンとの不斉[2+2]光付加環化反応の開発を目的とした。未だ報告例のないシクロデキストリンを不斉反応場として用いた異なる分子間エナンチオ選択的光反応、および不斉補助基を利用した高ジアステレオ選択的光反応の開発を目的とした。

【結果】環状エノンとエチレンとの[2+2]光付加環化反応において、シクロデキストリンが不斉反応場として働くことを見出し、エナンチオ選択的に生成物を得ることができた。また、本反応系に不斉補助基として芳香族メントールが有効であることを見出し、高収率、高ジアステレオ選択的に四員環を含むビスシクロ化合物を得ることができた。さらに、単結晶 X 線構造解析により生成物の絶対立体配置を決定するとともに各種分光測定より立体選択性の詳細な発現機構を解明した。芳香族メントールの芳香族置換基が選択性に及ぼす影響を明らかにし、その知見を基にルイス酸を系中に添加することで選択性が向上することを見出した。また、選択性を向上させるナフタレン誘導体の添加物効果を見出し、その効果に光励起錯体が関与していることを明らかにした。

【結論】環状エノンとエチレンとの不斉[2+2]光付加環化反応において、新規なエナンチオ選択的光反応、ならびに光学活性天然物合成の基軸となり得る高ジアステレオ選択的光反応の開発に成功した。また、これまでは推定されていた芳香族メントールによる立体制御機構をはじめて解明した。これは本光反応のみならず、様々な不斉反応の発展の重要な知見になると考えている。

(論文審査結果の要旨)

環状エノンとオレフィンの[2+2]光付加環化反応は、天然物合成の鍵中間体である四員環化合物の合成に有用な反応であり、多くの天然物合成に利用されている。しかしながら、光学活性な天然物を合成するのに必要な不斉[2+2]光付加環化反応の研究例は少なく、しかも十分な立体選択性は達成されていない。

本論文では、環状エノンと最小オレフィンであるエチレンとの不斉[2+2]光付加環化反応において、シクロデキストリンを不斉源として用いたエナンチオ選択的な反応と芳香族メントールを不斉補助基として用いたジアステレオ選択的な反応を、学術的な観点および実用的な観点に基づき研究を行い、以下に示す結果を得ている。

- 1、環状エノンとシクロデキストリンが錯体を形成すること、環状エノンが不斉な環境でシクロデキストリン内部に包接されていることを確認している。
- 2、環状エノン-シクロデキストリン錯体とエチレンとの光反応を行い、エナンチオ選択的に四員環骨格を含むビスクロ化合物を得ている。
- 3、シクロヘキセノンとエチレンとの光反応に対し、芳香族メントールが不斉補助基として有効であることを見出し、高収率、高ジアステレオ選択的に四員環骨格を含むビスクロ化合物を得ている。
- 4、各種分光分析の結果から選択性の発現機構の解明に成功している。
- 5、芳香族メントール上の置換基が選択性に与える影響を明らかにしている。
- 6、ジアステレオ選択性を向上させるナフタレン誘導体の添加物効果を見出し、その効果に光励起錯体が関与していることを明らかにしている。
- 7、かさ高いオレフィンであるシクロペンテンとの反応においても有効であり、高ジアステレオ選択的に反応が進行することを明確に示している。

以上の様に本論文では、環状エノンとエチレンとの不斉[2+2]光付加環化反応において、学術的に興味深い新規なエナンチオ選択的・光反応、ならびに実用的な高ジアステレオ選択的・光反応の開発に成功している。また、芳香族メントールによる不斉発現機構や新規な添加物効果を見出すとともに、かさ高いオレフィンに対しても有効な手法であることを示しており、学術的に意義深い結果を得ている。よって、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。