

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 五十嵐 知人
 学位 博士 (理学)
 学位記番号 新大院博 (理) 第 380 号
 学位授与の日付 平成 26 年 3 月 24 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 Carbon-carbon bond formation reactions via ammonium ylides derived from α -amino acid esters or radical anions of benzoylformates
 (アミノ酸エステル由来のアンモニウムイリドまたはベンゾイルギ酸エステルのラジカルアニオンを経る炭素-炭素結合形成反応)
 論文審査委員 主査 教授・長谷川 英悦
 副査 教授・俣野 善博
 副査 教授・生駒 忠昭
 副査 准教授・田山 英治
 副査 准教授・岩本 啓

博士論文の要旨

本論文は電子不足型アセチレンであるトシルアセチレンを用いた新規アミノ酸誘導体の不斉合成法、及び光誘起電子移動による極性転換を利用したベンゾイルギ酸誘導体への求電子付加反応の内容から成り立っている。

トシルアセチレンは反応性に富む電子不足アセチレンであり、三級アミンに作用させると速やかに四級化反応が起こり、同時にイリドが発生することが報告されている。この知見を活かし、*N*-置換プロリンエステルにトシルアセチレンを作用させてイリドを発生させる試みを行った。その結果、窒素原子上に新たな不斉中心が発生し、続くイリドアニオンへのトシルエテニル化反応がジアステレオ選択的に進行した。その結果、高い収率とエナンチオ選択性で α 付加体が得られることがわかった。

続いて鎖状アミノ酸である *N,N*-ジアルキル-L-アラニン誘導体に前述の手法を適用した。基質の構造について検討を重ねたところ、窒素上に新たな不斉点が発生しない基質を用いた場合でもエナンチオ選択的に反応が進行することを見出した。イリドアニオンへのトシルエテニル化反応が選択的に進行し、相当する α 付加体が高い収率とエナンチオ選択性で得られた。この反応は種々の鎖状アミノ酸エステルについても適用できることがわかった。反応機構解明のため各種実験を行ったところ、不斉記憶メカニ

ズムで反応が進行しているとの結論に至った。

光反応におけるベンズイミダゾリンの電子供与性を活かし、ベンゾイルのカルボニル炭素への求電子剤導入を試みた。ベンズイミダゾリン存在下でベンゾイルギ酸メチルと臭化アリルとの光反応により α -アリル- α -ヒドロキシエステルを得ることに成功した。この反応はカルボニル炭素の極性転換を利用する、新たな炭素-炭素結合形成法となる。

審査結果の要旨

本論文は、有機合成化学における新規反応開発を目的とし、電子不足型アセチレンであるトシルアセチレンを利用した新規アミノ酸誘導体の不斉合成法、及び、光誘起電子移動による極性転換を利用したベンゾイルギ酸誘導体への求電子付加反応の研究について述べられている。目的分子を得るためにどのように基質構造と反応条件の最適化を行ったか、得られた生成物の立体化学決定の方法、及び反応機構について記述している。有機合成化学的に非常に価値のある研究成果であり、その内容は理論的であり、必要な実験データも揃っている。研究背景についても十分に調査されている。

よって博士（理学）の博士論文として十分値するものと判定した。