

## 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[2+2]光付加環化反応におけるメンチル骨格を用いた立体制御に関する研究

氏名 柳澤 祐樹

### 【背景】

四員環化合物は様々な生理活性化合物の合成中間体となるため、需要の高い化合物である。[2+2]光付加環化反応は熱反応では構築困難な、この四員環化合物を一段階で効率よく合成することができるため有用な合成手段である。しかしながら、光を吸収して形成される励起化学種はエネルギー状態が高く、短寿命であるため位置や立体の制御が困難であるという課題があった。

### 【目的】

本論文では、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メンチル骨格を用いた、汎用性の高い簡便に行える手法の開発を目的とした。

### 【結果】

第1章では、緒言として一般的な光化学反応の性質と代表的な反応例を紹介するとともに、所属研究室で系統的に研究されてきたメントール誘導体を不斉補助基としたジアステレオ選択的[2+2]光付加環化反応の不斉誘導機構について示し、さらに本研究の意義について言及した。

第2章では、シリカ表面のモデル構造としても知られているシルセスキオキサン(SQ)に担持した新規担持型メンチル補助基を合成し、ジアステレオ選択的[2+2]光付加環化反応における立体選択性の評価を行い、SQを担持した場合でも対応する非担持型のメンチル補助基と同程度の収率およびエナンチオ選択性が誘導されることを見出した。

第3章では、メントール誘導体をキラルテンプレートとして用いた、エナンチオ選択的[2+2]光付加環化反応の開発について行った。これまでの補助基法は、不斉誘導には有効であるものの反応前後に補助基を脱着させる必要があり時間的、収率的な損失を伴っていた。そこで、これまで補助基と基質を繋いでいた共有結合を非共有結合に換えることで、補助基を鋳型分子として用いるキラルテンプレート法へと展開した。種々の検討の結果、非共有結合にはCOOHとNH<sub>2</sub>の酸-塩基相互作用を用いることが有効であることを見出し、さらに基質とキラ

ルテンプレートによる錯体の UV 吸収波長を励起波長として用いることで、初めて戦略的にエナンチオ選択性を向上させることを実証した。

#### 【結論】

本研究では環状エノン ( $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン) と最小オレフィンであるエチレンとの[2+2]光付加環化反応において、メンチル骨格を用いることで効率的な立体制御を達成した。シリカ表面のモデル化合物としても知られるシルセスキオキサン利用が、ジアステレオ選択的な本反応において有効であることを示したことは、より工業的に有用な固相反応への可能性を示唆した。また非共有結合性の多点認識分子間相互作用を利用したキラルテンプレート法では、エナンチオ選択的な反応の進行を達成した。特に COOH と NH<sub>2</sub> による酸-塩基相互作用が有効であり、基質とテンプレートの錯体由来の吸収波長を励起波長として用いることで、転化収率・エナンチオ選択性が向上することを見出した。これらの結果は立体選択的[2+2]光付加環化反応の汎用性を向上させるものであり、合成化学分野において光反応が熱反応と相補的に用いられることの一助になることが期待できる。

氏名	柳澤 祐樹
----	-------

(論文審査結果の要旨)

四員環化合物は様々な生理活性化合物の合成中間体となるため、需要の高い化合物である。[2+2]光付加環化反応は熱反応では構築困難な、この四員環化合物を一段階で効率よく合成することができるため有用な合成手段である。しかしながら、光を吸収して形成される励起化学種はエネルギー状態が高く、しかも短寿命であるため位置や立体の制御が困難であるという課題があった。本論文では、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メンチル骨格を用いた、汎用性の高い簡便に行える手法の開発を目的として研究を行い、以下の成果を得た。

1. シルセスキオキサン(SQ)に担持した、新規 SQ 担持型メンチル補助基を合成し、ジアステレオ選択的[2+2]光付加環化反応に適用した。新規 SQ 担持型メンチル補助基が非担持型の対応するメンチル補助基と同程度の収率およびエナンチオ選択性を与えることを見出し、本反応における SQ 利用の有用性を示した。
2. COOH と OH による水素結合を利用したキラルテンプレート法に展開し、エナンチオ選択的[2+2]光付加環化反応の進行を達成し、補助基の導入と除去の省略化を達成した。
3. エナンチオ選択的[2+2]光付加環化反応において、COOH と NH<sub>2</sub> の酸-塩基相互作用を用いることで、エナンチオ選択性が向上することを見出した。
4. エナンチオ選択的[2+2]光付加環化反応において、基質とキラルテンプレートによる錯体の UV 吸収波長を励起波長として用いることで、初めて戦略的にエナンチオ選択性を向上させることを実証した。
5. これらの不斉[2+2]光付加環化反応は、最小オレフィンであるエチレンをカップリングパートナーとして用いているため、より嵩高いその他のオレフィン類にも適用可能であり、本手法の高い汎用性を示した。

以上のように、本論文では、メンチル骨格を利用することで、汎用性が高く簡便に行える不斉[2+2]光付加環化反応を開発することに成功した。本研究の成果は、不斉光化学の新展開につながり、医薬品・天然物合成等の有機合成化学分野に新しい手法を提供するものであり、学術的研究として高く評価でき、物質科学の発展に貢献していると認められる。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。