

学 位 論 文 の 要 約

専 攻 名	材料科学	専 攻	ふ り が な 氏 名	お ぎ こ ま み 尾 迫 麻 未
学位論文題目 β, γ -アルケニル α -イミノエステルに対する <i>N</i> -アルキル化を活用したタンデム反応の開発 (英訳又は Development of Tandem Reaction Utilizing <i>N</i> -Alkylation of β, γ -Alkenyl α -Iminoester)				
<p>有機合成化学は、医薬品や農薬、香料、化粧品、染料、液晶材料など様々な分野において基礎となる重要な技術である。特にヘテロ環化合物は天然物にも多く見られ、生理活性物質や、その合成中間として非常に有用である。従って、ヘテロ環化合物の簡便かつ基質適用範囲の広い合成方法の開発は非常に重要である。</p> <p>我々の研究室では以前より、ワンポットで多種の反応を連続的に行うタンデム反応の研究を広く行っており、修士研究ではα, β-不飽和イミンまたはアルデヒドに対するタンデム反応の研究を行ってきた。一方、我々の研究室では、イミノ窒素上に求核剤を付加させる極性転換反応も見出し、様々な検討を行っている。本博士論文では、求核剤の作用点が4つ存在するβ, γ-アルケニル α-イミノエステルを出発物質として用い、そのイミノ窒素上にアルキル化を行う <i>N</i>-アルキル化を進行させ、その際に系内で生成するエノラートに対する種々のタンデム反応の検討を行った。検討の結果、β, γ-アルケニル α-イミノエステルに対し、Grignard 反応剤を作用させることで <i>N</i>-アルキル化が円滑に進行し、その後アルデヒドを作用させることで、タンデム <i>N</i>-アルキル化/ビニロガスアルドール反応が進行し、中程度から高収率で目的のδ-ラクトンが得られることを見出した。また、基質の末端にアルキルチオ基を導入し添加剤として $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いた高効率 3-アミノ-2-ピロン合成法も見出した。</p> <p>また、<i>N</i>-アルキル化後に酸化剤を作用させてイミニウム塩を形成し、その後有機金属反応剤を作用させることによる選択的アルキル化反応を開発した。</p> <p>さらには、求電子剤にイミンを用いたタンデム <i>N</i>-アルキル化/ビニロガス Mannich 型反応/環化反応への拡張にも成功した。また、本反応を用いることで、短行程かつ高収率で、抗がん活性を有することが知られている3環性ピラノインドール誘導体の合成にも成功した。</p> <p>以上のように、これらの反応はワンポットで多段階の反応を一挙に進行させ、生理活性物質に多く見られるヘテロ環化合物の合成を行うことができる。一つの反応を行うには、反応を仕込むだけでなく、後処理や精製が必要となる。この後処理や精製には過剰の溶媒や試薬、時間などが必要である。そのため一つ一つの反応を停止させる必要のないワンポット反応は、処理、精製の工程を削減することができ、環境への負荷の低下やコストの削減にもつながり、工業的にも非常に有用な反応であると言える。</p> <p>本研究で見出された新たな知見は、医薬品、農薬の分野や触媒配位子の開発等、様々な有機化合物の開発における有用な合成反応として期待できる。</p>				