

氏名	中 津 尚 吾
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第2674号
学位授与の日付	平成16年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Development of a convenient and highly stereoselective synthesis of olefins via deacylation reaction (脱アシル化を伴う簡便かつ高立体選択的なオレフィン合成法の開発)
論文審査委員	教授 坪井 貞夫    教授 山本 啓司    教授 宇根山 健治

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では1,3-ジカルボニル化合物(アシル化合物)とアルデヒドを炭酸カリウム存在下、THF中で室温下反応させる事により、 $\alpha, \beta$ -不飽和エステルや $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン、 $\alpha, \beta$ -不飽和ラク톤を新規に簡便に合成する方法を開発している。

この反応は限定された範囲でWittig反応に代わる合成法として使える事が明らかにされた。

本論文の内容をまとめると次のようになる。

- 1) Wittig反応とWittig-Horner反応と脱アシル化反応との比較
- 2) 溶媒効果や塩基効果、添加剤効果を調査
- 3) 脱アセチル化反応と脱ベンゾイル化反応との比較
- 4) 脱アセチル化反応と脱ベンゾイル化反応との競争反応
- 5) NOESYによる生成物の立体配置の決定
- 6) 生成物に対するMichael付加反応 (異常Michael付加反応)
- 7) 生成物に対する不斉Diels-Alder反応
- 8) 反応機構の考察

本論文によって開発された新規なオレフィン合成法は次の長所を有している。

- 1) 生成物の立体選択性が高い事
- 2) 室温下で反応が進行する事
- 3)  $K_2CO_3$ という弱塩基を使用する事
- 4) 有害なリン化合物を使用しない事
- 5) 抽出操作が簡便な事

2), 3), 4) は環境に負荷をかけないクリーンな手法であると言える。

また、本反応を利用して、 $\alpha$ -フルオロ- $\alpha, \beta$ -不飽和エステルの合成も行っている。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、アセト酢酸エステル、ベンゾイル酢酸エステル、アセチルアセトンなどの1, 3-ジカルボニル化合物が室温で炭酸カリウム存在下各種アルデヒドと反応し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物が収率良く、簡便に得られることを見いだしている。特に、 $\alpha$ -クロロベンゾイル酢酸エステルとアルデヒドの反応からは $\alpha$ -クロロ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステルが高収率で得られている。また、ベンゾイル酢酸エステルとクロラールとの反応では、オレフィンを高収率で100%トランス体のみを与えている。これは、従来から知られているリン化合物を用いる Wittig 反応の代わりに使える優れたオレフィン合成法として注目される。更に、本論文はこの反応の反応機構について考察しており、反応系から酢酸を単離し、反応は四員環反応中間体を経る脱アシル化を伴う新規なオレフィン合成法であることを論理的に説明している。この反応では、重金属やリン化合物などは使われておらず温和な条件下室温で進行する環境低付加型合成法であると言える。

得られたポリクロロブテン酸エステルに対するアルキル銅リチウム化合物の共役付加反応を行ったところ、通常の場合と異なり、 $\alpha$ 位にアルキル基が付加する異常マイケル付加反応が起こることを見いだしている。更に、得られたオレフィンは光学活性なルイス酸存在下シクロペンタジエンとよく反応し、光学活性な環化付加生成物を与えた。

本論文は、生理活性天然物などの合成中間体として重要なオレフィン類を簡便に合成する新規なオレフィン合成法を開発したものであり、反応機構についてもよく考察しており、学術的に重要な貢献をしており、学位論文として十分価値あるものと判定する。