

京都大学	博士（工学）	氏名	中室 貴幸
論文題目	New Reactions Using Diazo Intermediates Generated from Azole Compounds (アゾール類から生成するジアゾ中間体を利用する新反応)		
<p>カルベン種は多様な反応性を有する化学種である。カルベン種は一般的にジアゾ化合物から脱窒素を伴って生成するが、ジアゾ化合物の調製法ならびに安定性に問題があった。一方、アゾール類であるトリアゾール、テトラゾールは合成が簡便で取扱いが容易な化合物であり、環鎖互変異性によりジアゾ中間体を平衡的に与える。本論文では、アゾール類をジアゾ化合物の前駆体として利用した合成手法の開発について論じている。序章では本論文の背景および成果の要旨について述べた後に、本章にて検討結果を論じている。各章の概要を以下に示す。</p> <p>第1章 <i>N</i>-スルホニル-1,2,3-トリアゾールからのホウ素アザエノラート種の発生と、続くアザアルドール反応について論じている。アルデヒド由来のエノラート種は自己縮合の問題により調製が困難であり、例えば嵩高いケイ素置換基による立体的保護といった工夫が必要であった。これに対して申請者は、トリアゾールへのロジウム触媒によるヒドロホウ素化反応を利用することで、アルジミン由来のホウ素アザエノラート種が立体選択的に生成することを見出した。つづいて、この化学種にアルデヒドを作用させると、対応する交差アルドール付加生成物を立体選択的に生成する。またトリアゾールの調製に遡り、末端アルキン化合物からのワンポット合成へと応用している。</p> <p>第2章 トリアゾールからのイミノ置換スピロペンタン誘導体の合成と、続く熱的異性化反応によるトランスシクロアルケンの合成に関して論じている。中員環のトランスシクロアルケンは大きな歪み構造を有し、それに基づく様々な応用研究が行われている。申請者は、トリアゾールとメチレンシクロプロパンの不斉シクロプロパン化により得られるイミノ置換スピロペンタン誘導体が、熱的に異性化反応を起こし、立体特異的にトランスシクロアルケン化合物へと変換されることを見出した。すなわち、二つの歪んだシクロプロパン環の開裂を駆動力として、トランスシクロアルケン化合物が生成する。この新規異性化反応の妥当性を実験・DFT計算の両面から確認している。</p> <p>第3章 <i>NH</i>-テトラゾールから生成するドナー/アクセプター型の新規α-アゾロジウムカルベン錯体の反応性について論じている。申請者は、<i>NH</i>-テトラゾールのスルホニル化により環鎖互変異性が促進され、系中でジアゾ中間体が生成することを見出した。つづくキラルロジウム触媒の作用により、対応するロジウムカルベン錯体が得られた。この錯体はスチレンとの不斉シクロプロパン化反応、つづく開環反応によって、生理活性物質によくみられる3,5-ジアリール-2-ピラゾリン化合物へと高立体選択的に変換された。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	中室 貴幸
<p>第4章 <i>p</i>-スチリル置換トリアゾールの不斉環化三量化反応について論じている。申請者は、トリアゾールの環鎖互変異性現象が反応活性種の徐放に適していると考え、連続的なシクロプロパン化反応による環状化合物の合成を設計した。<i>p</i>-スチリル置換トリアゾールにロジウム触媒を作用させると、C_3-対称性の環化三量化体が光学的に純粋な形で得られることを見出した。この環化三量化反応はトリアゾールから発生させたジアゾイミンに特異的であり、従来のカルベン前駆体であるジアゾエステルの場合では多量化反応が優先することがわかった。また、ベンゼン環上に重水素を導入することにより、水素と重水素の配列に基づいた C_3-対称性炭化水素化合物を合成した。</p> <p>第5章 第4章の結果に基づいて、ビニル基置換チオフェニル基を有するトリアゾールのキラルロジウム触媒下での反応性について論じている。5員環のチオフェン環を核として用いれば、様々なビニル基とトリアゾール基の置換様式が可能となる。詳細な検討の結果、お互いのなす結合角が大きな場合は不斉環化三量化反応、小さな場合には不斉環化二量化反応がそれぞれ優先的に進行することがわかった。また、二量体の生成物については、室温において環反転に基づくラセミ化を起こすことがわかった。そこで光学収率の経時変化の追跡により、環反転挙動に関する物理的パラメータを算出している。</p> <p>第6章 炭素同位体に基づく光学活性炭化水素化合物の合成とその解析について論じている。炭素は有機化合物の主骨格を成す重要な元素であり、天然存在比 1.1% で炭素 13 が安定同位体として存在している。また、炭素同位体に基づく不斉現象は理論的に予測されており、近年炭素同位体異性に基づくキラルアルコールを用いた不斉増幅反応が報告されている。しかし、炭素同位体異性に基づく光学活性炭化水素化合物の合成及び絶対立体配置の決定に関する研究例はなかった。申請者は、炭素同位体に基づく光学活性炭化水素化合物をトリアゾールの不斉環化三量化反応と、続く脱ホルミル化反応により合成した。環化三量化反応の際のキラルロジウム触媒の使い分けにより鏡像異性体を作り分け、それらを振動円二色性 (VCD) と DFT 計算によって解析した。</p>			