

氏名	関川 徹	
学位の種類	博士 (工学)	
学位記番号	第 6241 号	
授与報告番号	(甲)第 3526 号	
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 22 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者	
学位論文名	Asymmetric Vinylogous Nitro-Michael Reaction of Furanones Catalyzed by Cinchona Alkaloid Derivatives (シンコナルカロイド誘導体を触媒とするフラノン類のビニロガス nitro-Michael 反応)	
論文審査委員	主査 教授 畠中 康夫	副主査 教授 大嶋 寛
	副主査 教授 小島 誠也	

論文内容の要旨

触媒的不斉 nitro-Michael 反応は、工業的に有用な光学活性ニトロアルケンを合成する反応として重要である。しかし、従来の触媒的不斉 nitro-Michael 反応は、ジアステレオ選択性の制御が困難であり、また反応に使用できる基質化合物が限定されるなどの様々な問題をかかえていた。本研究ではこれらの問題を新規な触媒を開発することで抜本的に解決することを検討した。

本研究論文は 4 章から構成されている。第 1 章では、本研究に関わる研究背景と本研究の目的を述べた。第 2 章では、Michael 受容体として最低空軌道(LUMO)のエネルギーレベルが高いため炭素求核剤との反応が困難であった β -アルキル置換ニトロアルケンとフラノン類の反応が、新規な触媒である *epi*-quinine-3,5-bis(CF₃)benzamide を用いると、円滑に進行することを報告した。第 3 章では、新触媒である 9-(arylmethoxy)*epi*-quinine を用いると、これまでシン選択的に進行することが多かった不斉 nitro-Michael 反応が、アンチ選択的に進行することを報告した。非常に高いアンチ選択性を実現している。アンチ選択的な不斉 nitro-Michael 反応はほとんど例がなく、これまでの不斉 nitro-Michael 反応の問題点であるジアステレオ選択性制御を、触媒構造を変えることでアンチ選択的な反応へとジアステレオ選択性を逆転させることに成功した。

第 4 章では、基質間での立体障害が大きいため実現が困難であった、 β, β -二置換ニトロアルケンの nitro-Michael 反応が、9-(arylmethoxy)*epi*-quinine 触媒を用いると円滑に進行することを報告した。この反応は、これまで合成が困難であった、4 級不斉炭素中心をふくむ連続不斉中心を構築する唯一の反応である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、触媒的不斉 nitro-Michael 反応の基質適応性の拡大、およびジアステレオ選択性の制御に関して、新規アルカロイド触媒を用いることにより問題の解決を検討したものである。最低空軌道(LUMO)のエネルギーレベルが高いため炭素求核剤との反応が困難であった β -アルキル置換ニトロアルケンとフラノン類の反応が、新規触媒である *epi*-quinine-3,5-bis(CF₃)benzamide を用いることにより円滑に進行することを明らかにしている。また、新規触媒である 9-(arylmethoxy)*epi*-quinine により、シン選択的に進行することが多い不斉 nitro-Michael 反応が、高アンチ選択的に進行することを報告している。アンチ選択的な触媒的不斉 nitro-Michael 反応はほとんど例がなく、新規触媒を用いることで、ジアステレオ選択性を逆転させることに成功したものである。さらに、反応点での立体反発が大きいため実現困難であった、 β, β -二置換ニトロアルケンとフラノン類の反応が 9-(arylmethoxy)*epi*-quinine により円滑に進行することを報告している。従来の触媒が水素結合でニトロアルケンを活性化するのに対し、この触媒は共有結合形成を通じてより強

い活性化を可能にするためであると提案している。

以上のように、本論文にまとめられた研究成果は、新規アルカロイド触媒が上記問題の解決に有効であることを示しており有機工業化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格を有すると認めた。