

氏名	小見山 拓三
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3207号
学位授与の日付	平成18年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科エネルギー転換科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on the Product of Darzens Condensation Using Dichloroacetate (ジクロロ酢酸エステルを用いるダルチェン縮合生成物に関する研究)
論文審査委員	教授 坪井 貞夫 教授 中島 修平 助教授 高口 豊

学位論文内容の要旨

ジクロロ酢酸エステルを用いた Darzens 縮合で得られる α -クロログリシド酸エステル又は、 β -クロロ- α -ケトエステルの新規な反応及び、その応用について研究を行った。

- 1) α -クロログリシド酸エステル 1 をアリアルチオール塩で処理すると、ハロ-エポキシ転移と求核置換反応が一挙に進行し、 β -アリアルチオ- α -ケトエステルが収率良く得られることを見出した。一方、1 をカルボン酸塩で処理すると、ハロ-エポキシ転移と求核置換反応だけでなくアシロキシ基の転移までが一挙に進行し、 α -アシロキシ- β -ケトエステルが収率良く得られることを見出した。また、1 を PPh_3 で処理すると、ハロ-エポキシ転移を起こした β -クロロ- α -ケトエステルが収率良く得られることも新たに分かった。
- 2) アセトニドで保護された γ,δ -ジヒドロキシ- α -クロログリシド酸エステル 2 がタンデム型のラクトン化反応を起こすことを見出した。溶媒として THF, EtOAc 等を用いて 2 をハロゲン化マグネシウムで処理することで一挙に 4-ハロ-3-ヒドロキシ-2-ピロンが収率良く得られることが分かった。一方、溶媒に MeOH を用いると γ -ラクトンのイソテロン酸が得られた。さらに、2 をアリアルチオール塩で処理すると、対応する 4-アリアルチオ-3-ヒドロキシ-2-ピロンが得られることも分かった。
- 3) β -クロロ- α -ケトエステル又は、上記の新規な反応で得られる生成物を用いて、動物の摂食行動をコントロールする化合物として知られている 3-DPA ラクトン及びその誘導体の合成、菌類から単離された新規な δ -ラクトン verrucosapyrone A の全合成、3-ヒドロキシ-2-ピロンを用いるナフトキノン及び、アントラキノンの新規合成法の開発、及びパン酵母を用いる光学活性 1, 5-ベンゾチアゼピン誘導体の合成について検討を行った。

論文審査結果の要旨

本論文ではジクロロ酢酸エステルを用いた Darzens 縮合で得られる α -クロログリシド酸エステル、又は β -クロロ- α -ケトエステルの新規な反応、及びその応用について研究を行っている。それらの成果は以下の3項目に大別される。

1) α -クロログリシド酸エステル1をアリールチオール塩で処理すると、ハロ-エポキシ転移と求核置換反応が一挙に進行し、 β -アリールチオ- α -ケトエステルが収率良く得られることを新たに見出している。一方、1をカルボン酸塩で処理すると、ハロ-エポキシ転移と求核置換反応だけでなくアシロキシ基の転移までが一挙に進行し、 α -アシロキシ- β -ケトエステルが収率良く得られることを見出している。また、1を PPh_3 で処理すると、ハロ-エポキシ転移を起こした β -クロロ- α -ケトエステルが収率良く得られることも明らかにしている。

2) アセトニドで保護された γ,δ -ジヒドロキシ- α -クロログリシド酸エステル2がタンデム型のラクトン化反応を起こすことを見出している。即ち、THF や酢酸エステル中、2をハロゲン化マグネシウムで処理すると一挙に4-ハロ-3-ヒドロキシ-2-ピロンが収率良く得られた。一方、MeOH を用いると γ -ラクトンのイソテロン酸が得られた。さらに、2をアリールチオール塩で処理し、対応する4-アリールチオ-3-ヒドロキシ-2-ピロンを新規に合成した。

3) β -クロロ- α -ケトエステル又は、上記の新規な反応で得られる生成物を用いて、動物の摂食行動をコントロールする化合物として知られている3-DPA ラクトン及びその誘導体の合成、菌類から単離された新規な δ -ラクトン verrucosapyrone A の全合成、3-ヒドロキシ-2-ピロンを用いるナフトキノン及び、アントラキノンの新規合成法の開発、及びパン酵母を用いる光学活性1,5-ベンゾチアゼピン誘導体の合成を精力的に行った。これらの成果は、学術的にも工業的にも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。