

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	HU YINJUN (ふ いんしゅん)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 928 号
○授与年月日	2013 年 9 月 25 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	<b>Studies on Controlled Coupling Cyclization of Unsymmetric Quinones</b> (非対称化キノンの環化カップリング反応制御に関する研究)
○審査委員	(主査) 北 泰行 (立命館大学薬学部教授) 岡田 豊 (立命館大学生命科学部教授) 民秋 均 (立命館大学薬学部教授)

### <論文の内容の要旨>

キノンモノアセタールは中性で安定な化合物であり、市販の *p*-アルコキシフェノールもしくはフェノールをアルコール中で、本研究室で開発したフェニルヨージンジアセタート (PIDA) などの超原子価ヨウ素反応剤を用いる方法で容易に合成できる。キノンモノアセタールは一分子内にアリルアセタールと共役エノン構造を有し、環内の全ての炭素が求電子性を示すため、塩基性および酸性条件下で求核種に対して、多様な反応性を示すと考えられる。

これまで求核種との反応では、キノンモノアセタールにハードなアルキルリチウムなどを用いた場合にはエノンのカルボニル炭素への 1,2-付加が、ソフトな求核試薬を用いた場合にはエノンのオレフィン部位への Michael 型の 1,4-付加が起こる。しかし、酸性条件下での反応例はほとんど無かった。

このような背景下、申請者はキノンモノアセタールに新たな求核種を導入できる新規活性化法を探索し、適切な酸性度を持つカルボン酸が開始剤となることを明らかにし、 $\pi$  求核種であるアルケンのキノンモノアセタールの [3+2] カップリング反応を開発し、種々のジヒドロベンゾフラン類を高収率で合成した。続いて、本環化カップリング反応に添加する酸触媒として、フッ素置換されたフタル酸を用いた場合、触媒量で反応が進行することを見出し、ポリスチレンに担持することにより再利用可能な新規酸触媒の開発にも成功した。また、キノンモノアセタールの求核種置換による新規ベンゾフラン構築法を応用し、

天然物の合成にも応用した。

<論文審査の結果の要旨>

キノンモノアセタールが、これまで酸性条件での反応や、キノンモノアセタールのアセタール部位に対する求核置換反応がほとんど無かったが、本論文では適切なカルボン酸を用いる研究を行い、上記反応を進行させる方法論を確立したものである。

本成果は、これ迄無かった新しい方法論を見出した点で評価できる。成果を要約すると、

1. 適切な酸性度を持つカルボン酸が開始剤となることを明らかにし、アルケンとキノンモノアセタールから全く新規な[3+2]カップリング反応を開発し、これを応用してジヒドロベンゾフラン類を高収率で合成することに成功した。また、触媒であるフッ素置換された酸触媒に 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)が、効果的に水素結合供与体として機能することを明らかにした。
2. 本環化カップリング反応に添加する種々の酸触媒の種類を検討し、フッ素置換されたフタル酸を用いた場合、触媒量で反応が進行することを見出した。続いて、本化合物をポリスチレンに担持することにより再利用可能な新規酸触媒の開発にも成功し、グリーンケミストリーの観点からも評価される方法である。
3. 申請者が見出したキノンモノアセタールの求核種置換による新規ベンゾフラン構築法を応用する等、**maackiain** や **physostigmine** などのいくつかの天然物の合成と、構造制御されたベンゾフランのオリゴマーの合成を行い、その合成化学的有用性を明らかにし、興味深い成果をあげた。

本論文の審査に関して、2013年7月30日(火)14時50分~15時50分イーストウイング7階演習室3において公聴会を開催し、学位申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者 HU YINJUN に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、合成中間体の構造化学的質問や反応機構的質問がなされたが、いずれの質問に対しても学位申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、学位申請者と本学大学院理工学研究科総合理工学専攻博士課程後期課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

学位申請者は、本学学位規程第18条第1項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、学位申請者が十分な学識を有し、博士学位に相応しい学力を有していると確認した。

以上の諸点を総合し、学位申請者に対し、本学学位規程第18条第1項に基づいて、「博士(理学 立命館大学)」の学位を授与することが適当であると判断する。

