



(題字：相良祐輔学長)

国立大学法人 高知大学学報

高知大学学位授与記録第二十七号

総務課広報室発行

本学は、次の者に博士（学術）の学位を授与したので、高知大学学位規則第15条に基づき、その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。

目 次

学位記番号	氏名	学位論文の題目	ページ
甲理博第27号	Uddin Md. Imam	Studies on Reactivity and Utility of Nitrogen-Heterocycles in Asymmetric Organocatalysis and Conjugate Addition Reactions (含窒素複素環化合物の反応性開発と合成化学的利用に関する研究: 有機不斉触媒反応及び共役付加反応への適用)	1

ふりがな 氏名 (本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目 発表誌名	ウデイン モハメド イمام Uddin Md. Imam (バングラデシュ) 博士 (学術) 甲理博第 27 号 学位規則第 4 条第 1 項該当 平成 20 年 9 月 19 日 Studies on Reactivity and Utility of Nitrogen-Heterocycles in Asymmetric Organocatalysis and Conjugate Addition Reactions (含窒素複素環化合物の反応性開発と合成化学的利用に関する研究:有機不斉触媒反応及び共役付加反応への適用) (1) <i>Synlett</i> , 2008, 1402 (2) <i>Tetrahedron Letters</i> 2008,49,5867-5870 <div style="text-align: right;"> 審査委員 主査 教授 小槻日吉三 副査 教授 市川 善康 副査 教授 阿万 智治 </div>
---	---

論文の内容の要旨

Nitrogen-heterocycles and related compounds are an important class of compounds in organic, bioorganic and medicinal chemistry, and hence several advance has been made in this area. In my PhD thesis the following topics will be described.

Chapter 1: Synthesis of chiral proline-analogs for the use in asymmetric Mannich reactions
 Chiral proline-analogs were synthesized from the Diels-Alder adduct of anthracene with maleic anhydride. After construction of the N-Boc pyrrolidine compound, lithiation/carboxylation as the key step furnished the proline-core derivative. Chiral resolution of the racemic compound was carried out through the formation of the diastereomeric esters with (-)-menthol. The absolute configuration of the chiral amino acid was determined by X-ray crystallographic analysis. The utility of the catalyst was confirmed by the use in direct asymmetric Mannich reactions between aldehyde, ketone and amine (yield up to 76%, ee up to 90%).

Chapter 2: High-Pressure-promoted uncatalyzed conjugate addition of N-heterocycles to α,β -unsaturated enones
 A new chemical method for the conjugate addition reactions of nitrogen heterocycles with α,β -unsaturated enones in the absence of any catalysts under high-pressure conditions has been developed. In particular, when the reactions were conducted in water as an environmentally friendly system, the desired adducts were obtained in high yields. The generality of this method was established using nitrogen heterocycles such as 1,2,4-triazole, imidazoles, benzotriazole, purine and pyrazole with a variety of α,β -unsaturated enones (yield up to 99%).

Chapter 3: Microwave-promoted and $\text{La}(\text{OTf})_3$ -catalyzed homo-conjugate addition of N-heterocycles to activated cyclopropane derivatives
 A new chemical method for the homo-conjugate addition reactions of nitrogen heterocycles with 1,1-cyclopropanedicarboxylates under microwave condition has been developed. Importantly, the reactions were highly accelerated by the use of $\text{La}(\text{III})$ triflate as a catalyst. The generality of this newly developed process was established using a variety of nitrogen heterocycles such as 1,2,4-triazole, imidazoles, benzotriazole, purine and pyrazole with 1,1-cyclopropanedicarboxylates (yield up to 89%).

論文審査の結果の要旨

本論文は、含窒素複素環化合物の特性を最大限に活用し、新しい不斉触媒的分子変換反応に有用な新規有機触媒開発、特殊反応場での共役付加反応を活用した複素芳香環化合物窒素上での新規官能基変換反応に関する成果を記述したものである。

すなわち、本論の第2章では、近年不斉触媒反応に多用されるプロリンを分子設計の基本骨格として、アントラセンと無水マレイン酸との Diels-Alder 付加物を出発とし、N-Boc ピロリジン環の構築及びその位置選択的リチオ化／カルボキシル化、それに引き続くアミノ酸中間体の光学分割を経て新規屋根型プロリン関連有機触媒の開発を行い、さらに、その合成化学的応用を検討し、不斉 Mannich 反応に対する優れた触媒活性を有することを明らかにしている。

第3章では、環境調和型分子変換反応への独自性の高いアプローチとして、1,2,4-トリアゾールやピラゾール、イミダゾール等の種々の含窒素複素芳香環化合物と α,β -不飽和エノン類とのアザ Michael 付加反応に着目し、超高压反応場／水溶媒システムを適用することにより、無触媒でも目的とする変換反応がきれいに進行することを明らかにしている。

第4章では、1,2,4-トリアゾールやピラゾール、イミダゾール等の種々の含窒素複素芳香環化合物と活性化シクロプロパン類とのホモアザ共役付加反応について、マイクロウェーブ照射下での $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ 系触媒システムを活用して、極めて新規性に優れた γ -アミノカルボニル化合物の高効率な合成手法の開発に成功している。

なお、以上の内容は国際的に権威ある学術雑誌に3編の学術論文としてまとめられている（そのうち1編は現在印刷中）。

このように、本論文で明らかにされた研究成果は、含窒素複素環化合物の反応特性を最大限に活用した新規有機不斉触媒の開発、及び有用な医・農薬材料となる β -あるいは γ -アミノカルボニル化合物の合成法に対する独創的な方法論を確立した点が優れており、関連領域の学術研究基盤の充実に対して多大な貢献をするものと高く評価される。よって、本論文は博士（学術）の学位論文として十分な価値を有するものと判断される。