

様式9

論文審査結果の要旨

報告番号	甲創 第 50 号	氏名	戸口宗尚
	主査 大高 章		
審査委員	副査 難波 康祐		
	副査 佐野 茂樹		

学位論文題目

アレニルエステルのチアーマイケル付加反応を起点とする多置換チオフェン誘導体の合成研究

審査結果の要旨

戸口宗尚氏は、多置換チオフェン誘導体の効率的な新規合成法を開発するため、ケテンのホーナー・ワズワース・エモンズ反応から容易に合成可能なアレニルエステル類の反応性に着目し、求電子部位を有するチオールとアレニルエステル類のチアーマイケル付加反応と、それに続くタンデム型の分子内環化反応について詳細に検討を加えた。はじめに、アレニルエステル類とメルカプト酢酸メチルのタンデム型チアーマイケル/ディークマン反応を検討した。その結果、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン条件において、2,3,5-三置換チオフェンが位置選択性（2,3,5-置換体：2,3,4-置換体=95:5-100:0）に得られることを見出した。一方臭化マグネシウム/トリエチルアミン条件下では、2,3,4-三置換チオフェンのみが位置選択性に生成し、両反応の反応機構についても考察を加えた。次に、アレニルエステル類とメルカプトアセトアルデヒド（二量体である1,4-ジチアン-2,5-ジオールを使用）の反応をトリエチルアミン存在下に行うと、タンデム型チアーマイケル/アルドール反応が進行し、テトラヒドロチオフェン誘導体が3位と4位の置換基に由来するジアステレオマー混合物として得られた。ジアステレオマー混合物は、酸性条件下での脱水と互変異性化を経て2,3-二置換チオフェン誘導体へと効率的に変換することが可能であった。

したがって、戸口宗尚氏の本論文は様々な生物活性が期待される多置換チオフェン誘導体の合成に関する注目すべき重要な新知見を含んでおり、博士論文に値する優れた研究成果である。