

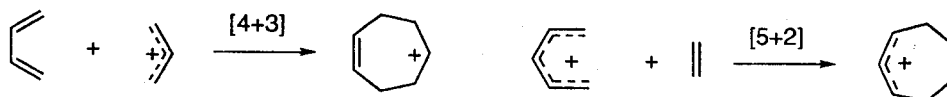
学 位 論 文 題 名

Novel Method for the Construction of Carbocycles *via* Cycloaddition Reactions Using Dicobalt Acetylene Complexes

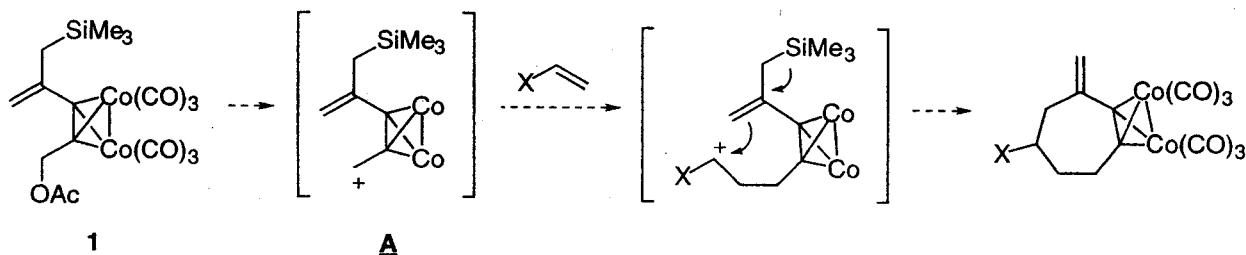
(アセチレンジコバルト錯体を用いた付加環化反応を
基軸とする炭素環骨格構築法の開発)

学位論文内容の要旨

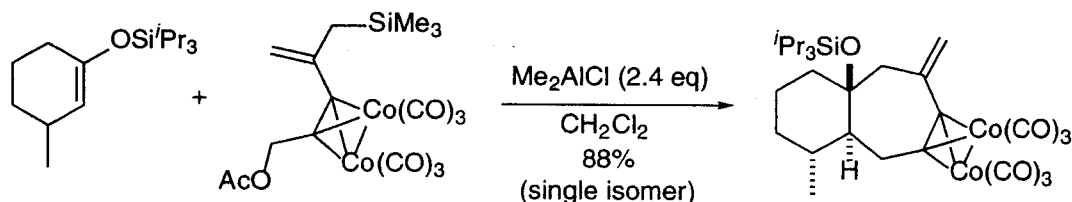
付加環化反応による炭素環骨格構築は、一挙に2ヶ所の炭素-炭素結合が形成される極めて効率的な合成分方法論である。例えば、Diels-Alder 反応は適用範囲も広く最も重要な6員環炭素骨格構築法となっている。一方、付加環化による7員環炭素骨格構築法としては従来、共役ジエンとアリルカチオン種との[4+3]型付加環化反応が主に用いられており、ペンタジエニルカチオン種とオレフィンとの[5+2]型付加環化反応に関する報告は比較的限られている。これは、ペンタジエニルカチオンの幾何配置をシス型に固定するのが困難である上に、分子内環化による5員環生成が起り易いためと考えられる。

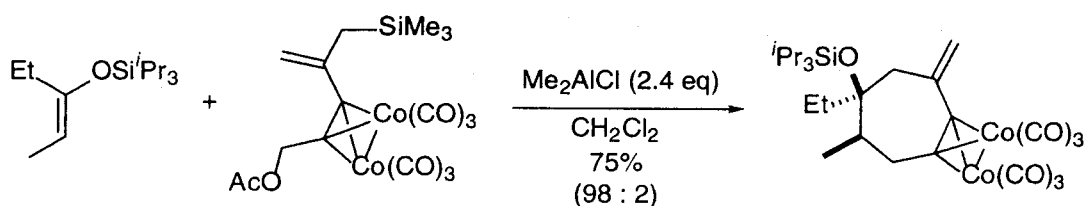


申請者は、この問題を解決すべく、アセチレンビスコバルト錯体の特性に着目して新たな5炭素ユニット1を設計した。すなわち、アセチレンビスコバルト錯体部位の電子供与により安定化されたカチオン種Aはシスオレフィンに類似した構造を有するが、コバルト錯体の結合角は140度前後と大きいため、分子内環化による5員環形成は極めて不利となる。従って、これに電子豊富オレフィンを作用させれば分子間での付加環化反応により7員環化合物を選択的に与えることが期待される。

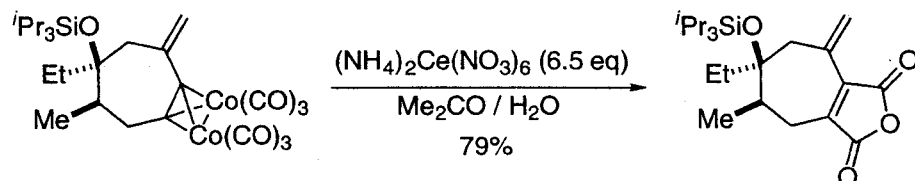


実際に種々のルイス酸存在下で5炭素ユニット1とエノールシリルエーテルとの付加環化反応を検討した結果、目的とする7員環化合物が高立体選択的かつ良好な収率で得られることを見出した。



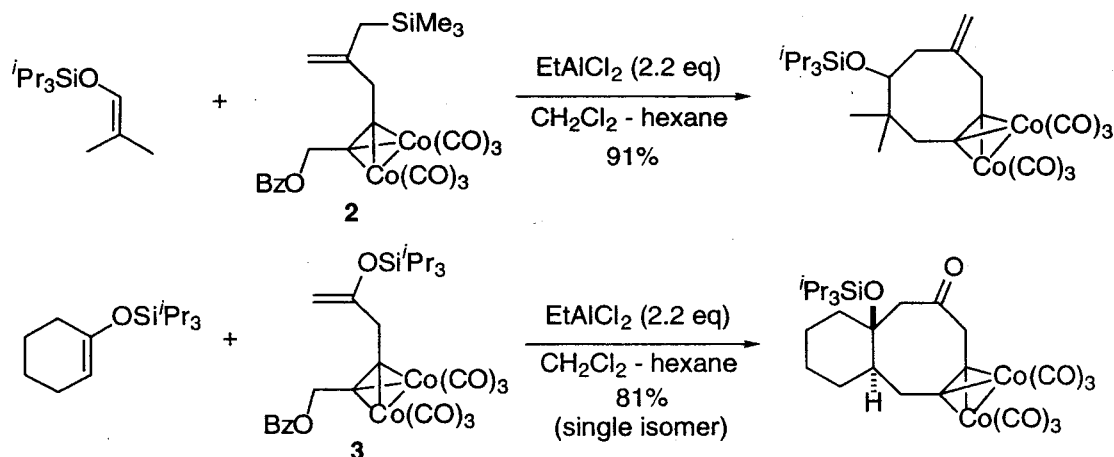


次に、[5+2] 型付加環化反応で得られた環状アセチレンコバルト錯体の合成反応について検討を加えた。先に得られた付加環化体に対して含水アセトン中で硝酸セリウムアンモニウムを作用させたところ、驚くべきことに、コバルト錯体部位が無水マレイン酸へと変換されることを見出した。本反応では、アセチレン炭素上に一挙に2つのカルボニル基が導入されたことになり、反応機構的にも極めて興味深い。

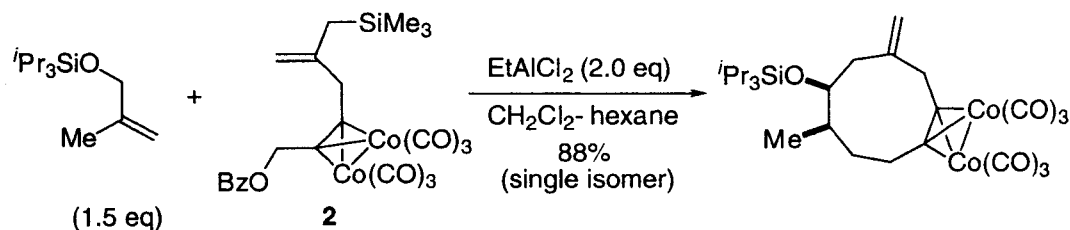


一方、付加環化反応において8員環以上の中員環炭素骨格構築に有用な例は極く限られている。これは、1) 付加環化に限らず中員環の形成自体がエントロピー的にも渡環的な立体反発の点からも不利な点と、2) 前駆体ユニットとして炭素鎖の長さが5以上の化合物を用いる場合、それ自体の分子内環化反応が進行する恐れがあること、等に起因している。そのため従来は、1) 分子間反応よりも一般に有利な分子内反応とする、2) 環化前駆体ユニットとして環状化合物を用いる、などの方法がとられてきた。しかし、従来法では生成物が多環性化合物となるため合成反応としての自由度は制限されてしまうことになる。

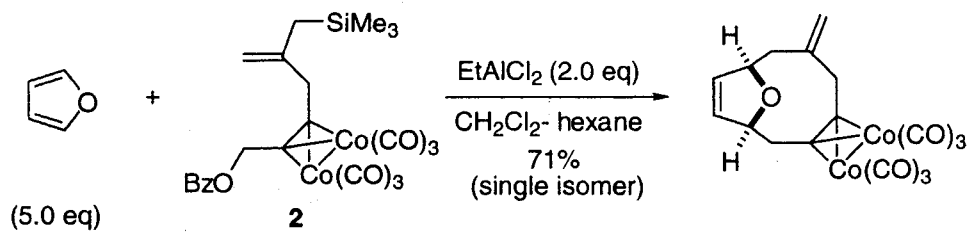
このような背景を踏まえ申請者は「単環性の中員環化合物の合成にも適用できる分子間付加環化反応」の開発を目指した。まず、新たな6炭素ユニットとして、**1** のホモログである **2** とエノールシリルエーテル部位を有する **3** を合成し、これらとエノールシリルエーテルとの[6+2] 型付加環化反応を試みたところ、事前に懸念された6炭素ユニットの分子内環化反応は見られず、目的とする8員環化合物が高立体選択的に合成できた。



さらに、6炭素ユニット **3** とアリルシリルエーテルとの[6+3] 型付加環化反応を検討したところ、望む9員環化合物が高収率かつ高ジアステレオ選択的に得られた。本反応は分子間付加環化反応により有用な単環性の9員環化合物を合成した初めての例で特筆に値する。



さらに、**2** とフランとの反応では[6+4] 型付加環化反応が選択的に進行し 10 員環炭素骨格を有する化合物が高立体選択的に得られることも明らかにした。



学位論文審査の要旨

主査	教授	宮下正昭
副査	教授	澤村正也
副査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	辻康之
副査	助教授	谷野圭持

学位論文題名

Novel Method for the Construction of Carbocycles *via* Cycloaddition Reactions Using Dicobalt Acetylene Complexes

(アセチレンジコバルト錯体を用いた付加環化反応を
基軸とする炭素環骨格構築法の開発)

Diels-Alder 反応に代表されるように、付加環化反応による炭素環骨格構築法は、一段階で2ヶ所の炭素-炭素結合が形成される極めて効率的な合成方法論であることが知られている。しかし、従来、付加環化反応により合成できる環は7員環以下に限られており、7員環の合成においても、その殆どが[4+3]型反応に限定されている。

申請者は、アセチレンジコバルト錯体の特性を利用した独創的な分子間付加環化反応を設計し、[5+2]型反応による高立体選択的7員環構築法、[6+2]型反応による高立体選択的8員環構築法、[6+3]型反応による立体選択的9員環構築法および[6+4]型反応による10員環構築法を開発した。これらの成果は、これまで分子間付加環化反応による8員環以上の単環性中員環化合物の合成法が殆どない上、本手法により官能基化された中員環化合物が高立体選択的に合成できることから、炭素環骨格構築法にブレークスルーをもたらすものであり、内外から非常に高い評価を得ている。このように申請者の学位内容は有機化学および有機合成化学に大きく貢献するものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。