

氏名(本籍)	^{むら} 村 ^{かみ} 上 ^{ちから} 力(兵庫県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第2,077号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Generation of Reactive Species from Organosilicon Reagents and Their Application to Organic Synthesis (有機ケイ素化合物からの活性種の生成と有機合成への応用)
主査	筑波大学教授 工学博士 細見 彰
副査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚道
副査	筑波大学教授 理学博士 関口 章
副査	筑波大学教授 理学博士 新井 達郎

論文の内容の要旨

不安定で単離することが困難な反応活性種をその合成等価体として安定な反応剤に閉じ込め単離合成することは有機合成化学では重要な課題である。クムレン類の1つであるブタトリエンは、高次に不飽和化された炭化水素の合成に有用な前駆体であるが、ブタトリエンは光や熱、酸などに対して非常に不安定な化合物であるため、これまで有機合成への利用は限られていた。本論文では有機ケイ素化合物の選択的有機合成反応剤への応用研究の一環として、ヘテロ官能基の置換したアレニルメチルシランをブタトリエンの合成等価体として設計した。1-シリルメチル置換1-メトキシ-1, 2-プロパジエンが種々の電子欠損アルケンと、Lewis酸存在下で[2+2]環化反応し、シクロブタン誘導体を与えることを見つけた。さらに環化生成物のメトキシ基がよい脱離基となり、フッ化物イオンにより誘起される1, 2-脱離反応により、シクロブタンのexo-ジメチレン誘導体を収率よく与えることを見つけた。また、その連続的[2+2]および[2+4]環化反応により、新規[4. 2. 0]縮環式炭素骨格形成反応を発見した。さらに、カルボニル化合物との反応ではエン反応が優先することを見つけ、置換共役ジエン化合物の新しい合成法になり、1, 2-プロパジエン等価体として働く有用な新規合成反応剤となった。本論文は有機ケイ素化合物の新規反応の開発と、それらを有機合成反応へ応用する観点から研究したものである。

第一章では、不安定有機活性種である1, 2, 3-ブタトリエン等価体として機能する有機ケイ素化合物である1-シリルメチル置換1-メトキシおよびメチルチオ-1, 2-プロパジエンを合成設計し、その[2+2]環化反応により環式炭素骨格形成反応を発見した。また、アレニルメチルシランと求電子剤との反応では、電子欠損型のアルケンに対していずれのアレニルメチルシランもアレン骨格の内部オレフィン部で位置選択的に[2+2]環化付加反応を起こし、シクロブタチルシランもアレン骨格の内部オレフィン部で位置選択的に[2+2]環化付加反応を起こし、シクロブタン誘導体を与えることを見つけた。さらにメトキシアレニルメチルシランは電子欠損型アルケンに対しても同様に位置選択的に[2+2]環化付加反応を起こし、シクロブテン誘導体を与えることを見つけた。一方、アレニルメチルシランとカルボニル化合物との反応では、ケイ素とヘテロ官能基で活性化されたアリル骨格部分でエン型またはアリルシラン型の反応を起こし、1, 3-ブタジエン誘導体を生成することを見つけた。

第二章では、ブタトリエンの[2+2]環化付加生成物であるシクロブタンのexo-ジメチレン誘導体とLewis酸で活性化した電子欠損型アルケンとのDiels-Alder反応により[4. 2. 0.]縮合多環系化合物の合成に成功し

た。

第三章では、アルコキシドを利用したトリアルコキシヒドロシランの高配位化とそれを利用した新規還元反応の開発を行った。トリメトキシシランに対して触媒量のリチウムメトキシドを添加するだけで分子内に水酸基またはアルコキシ基の置換したエステル化合物を選択的に還元でき、対応するジオール化合物が高収率で得られた。この反応はエステル基の β -位に水酸基が置換した基質に対して最も効率よく進行することを見つけた。さらに、ラクトンも温和な条件下で還元反応が起こり、対応するジオール化合物が高い収率で得られた。また、この触媒反応系は脂肪族、芳香族のアルドイミン、ケチミンの還元反応に対しても適用することができ、対応するアミン化合物が高い収率で得られた。本研究でトリメトキシシランを反応系中で逐次高配位化する新しい方法を開発することができた。この反応系中で生成すると思われるアルコキシヒドリドシリカート反応剤がカルボニル化合物の還元の際に、これまでにない化学選択性を示すことを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

綿密な研究計画の立案と注意深い実験の結果を成し遂げた本研究では、これまで未知の不安定有機活性種である1, 2, 3, -ブタトリエン等価体として機能する有機ケイ素化合物を合成設計し、新しい [2+2] 環化付加反応を発見し、さらに有機ケイ素基の1, 4-脱離反応を連続的に行うことによって、新規のexo-ジメチレン基をもつシクロブタン骨格の構築と [4+2] 環化付加反応による [4. 2. 0.] 縮合多環系化合物の合成法を明らかにした。また、有機ケイ素アート型化合物の反応性の中に新たに還元的性質を加え得ることを初めて明らかにし、ヒドリドシリカートを用いる従来にないエステルやラクトン、イミンの還元反応を達成した研究として価値がある。典型金属アート型化合物の新しい反応性の解明により基礎化学に貢献したばかりでなく、その有機合成化学への展開についても多大の貢献をした。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。