

氏名(本籍)	たか はし たつ ゆき 高橋竜之(京都府)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第3651号		
学位授与年月日	平成17年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理解物質科学研究科		
学位論文題目	Studies on the Synthesis of Heterocycles by New Cyclizations Directed by Organosilyl and Organogermeryl Groups (有機ケイ素基および有機ゲルマニウム基によって制御された新規環化反応によるヘテロ環合成に関する研究)		
主査	筑波大学教授	工学博士	細見 彰
副査	筑波大学教授	理学博士	関口 章
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島 達 弥
副査	筑波大学教授	理学博士	西尾 建 彦

論文の内容の要旨

シリル基が β 位の炭素陽イオンを安定化することは、シリル基の β 効果としてよく知られている。この安定化効果は炭素-ケイ素結合の σ 軌道と炭素陽イオンのp軌道との π 共役によって生じると考えられている。 β -シリル炭素陽イオンは熱力学的には安定であるが、速度論的には不安定で、脱シリル化を起こしやすい。このため、従来、結合形成には不適な活性種であると考えられていた。しかし、最近になり、アリルシランから生成する β -シリル炭素陽イオンが分子内求核剤と効率良く反応し、炭素環や複素環の立体選択的合成に極めて有用であることが明らかにされている。既に、適当な位置に水酸基やアミノ基を有するビニルシランに酸触媒を作用させると、 β -シリル炭素陽イオン中間体を經由して2位にシリルメチル基を有する環状エーテルやアミンが効率良く生成することを既に報告した。また、 α 位にアルキル基を導入した(Z)-ビニルシランに酸触媒を作用させると、1,2-シリル転位を伴う環化反応が進行し、3位にシリル基を有する二置換テトラヒドロピランを与えることも報告した。本研究では、ビニルシランおよびビニルゲルマンのプロトン化によって生成する β -メタロ炭素陽イオン中間体を様々な複素環の合成に利用することを目的として、分子内に求核的官能基を有するビニルシランおよびビニルゲルマンの酸触媒環化反応について研究し、従来になく多官能性複素環状化合物を高効率かつ高立体選択的に得る新しい反応を開拓した。

第一章では、ヘミアセタール基を有するビニルシラン類の酸触媒環化反応を行い、水酸基を有するビニルシランとクロラルールから調製したヘミアセタールに触媒量の

-トルエンスルホン酸 (TsOH) を作用させると、1,3-ジオキサンが生成することを見つけた。反応効率はシリル基によって変化し、tert-ブチルジメチルシリル基を有する基質は脱シリル化反応を起こしにくく、高収率で環化体を与えることを明らかにした。

第二章では、アミノ基を有するビニルシラン類の1,2-シリル転位を伴う立体特異的な環化反応を開発した。アミノ基を有するビニルシランは酸触媒下効率的に環化反応を起こし、1,2-シリル転位を經由して環化したピペリジンと、直接的に環化したピロリジンの混合物を与えた。反応条件を工夫することで、それぞ

れを選択的に得ることに成功した。メチレン鎖の1つ短いビニルシランの反応では、1,2-シリル転位を経由する環化によりピロリジンのみを高立体選択的に与えることを明らかにした。

第三章では、水酸基またはアミノ基を有するビニルシラン類の *endo* 環化反応を見つけた。特に、シリル基の α 位にヒドロキシプロピル基、 β 位にブチル基を有するビニルシランに酸触媒を作用させると、テトラヒドロピラン誘導体が良好な収率で *trans* 選択的に得られることを明らかにした。

第四章では、酸触媒によるカルボキシル基のビニルシラン類への分子内付加反応では、カルボキシル基を有するビニルシランの酸触媒反応は、 γ 位にシリルメチル基を有する γ -ラク톤を高収率で与えることを見つけた。

第五章では、酸触媒による水酸基のビニルゲルマン類への分子内付加反応を検討した。ビニルゲルマンから生じる β -ゲルミル炭素陽イオンを環状エーテル類の立体選択的合成に利用することを目指して、適当な位置に水酸基を有するビニルゲルマンの酸触媒反応を行ったところ、ビニルゲルマンに四塩化チタンを作用させると、2位にゲルミルメチル基を有するテトラヒドロフランが良好な収率で得られた。また、メチレン鎖上に置換基を導入した場合、その立体選択性は相当するビニルシランの環化反応で得られた結果とよく一致した。 α 位を重水素化した E および Z 体のビニルゲルマンの環化反応から、水酸基の二重結合への付加が立体特異的に *syn* 付加で進行していることがわかった。これらの結果から、分子内水酸基に対するビニルゲルマンの反応性はビニルシランと極めて似ていることが明らかとなった。ゲルミル基の α 位にアルキル基を有する基質を用いた場合、ゲルミル基の 1,2-転位を伴う環化反応が低収率ながら進行する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成し遂げた本研究では、新しい炭素-金属結合生成反応を開発する目的で Lewis 酸触媒を巧みに利用して新規有機合成反応を展開した。本研究ではビニルシランおよびビニルゲルマンのプロトン化によって生成する β -メタロ炭素陽イオン中間体を様々な複素環の合成に利用することを目的として、分子内に求核的官能基を有するビニルシランおよびビニルゲルマンの酸触媒環化反応について研究し、従来にない多官能性複素環状化合物を高効率かつ高立体選択的に得る新しい反応を開拓した。ビニルシランおよびビニルゲルマンのプロトン化によって生成する β -メタロ炭素陽イオン中間体の反応性の特徴を引き出し、その適用範囲を明らかにするとともに、新しい有機合成反応の開発に繋げた。本論文は高活性で有機ケイ素化合物および有機ゲルマニウム化合物から酸触媒によって生成する活性種を用いての反応の制御を行い、さらには有機合成化学への応用する観点から研究し、実用的規模の合成反応を達成した研究として価値がある。典型金属元素化合物の新しい反応性を解明したこと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。