

氏 名 (本 籍)	さい とう ひろし 齊 藤 寛 (茨 城 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2576 号
学位授与年月日	平成13年3月23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	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Studies on Homolytic Carbometallation Using Organostannanes and-silanes (有機スズおよびケイ素化合物を用いるラジカル的カルボメタル化反応に関する研究)
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 木 越 英 夫

論 文 の 内 容 の 要 旨

炭素-炭素多重結合に対する有機金属化合物の炭素-金属結合の付加は、カルボメタル化反応と呼ばれ、炭素-炭素結合形成を行うとともに、反応性に富んだ新しい有機金属化合物を生み出す、有機合成上きわめて有用な反応である。しかし、遷移金属触媒や Lewis 酸触媒による協奏的あるいはイオニックな機構を経由する既知のカルボメタル化反応では極性官能基の存在が反応に悪影響を及ぼす。本研究では官能性置換基の影響を受けにくいラジカル反応を用いて新しいカルボメタル化反応を見つけ有機合成化学への応用を行った。一方、炭素ラジカル、炭素陽イオンおよび炭素陰イオンと並んで、炭素-炭素結合形成に有効な活性種である。従って、炭素ラジカルと反応して炭素-炭素結合を形成し、有機金属ラジカル種を放出するようなラジカル媒介剤をアルケンやアルキン類との反応に用いれば、報告例のないラジカル連鎖機構によるカルボメタル化反応が可能になる。ラジカル反応は極性官能基による阻害を受けにくく、このようなカルボメタル化反応の開発は、適用範囲の広い新たな合成法を提供することになる。本論文は高活性で制御しにくいラジカル活性種を用いてその生成と制御を行い、さらには有機合成化学への応用する観点から研究したものである。

第一章では、炭素-炭素及び炭素-酸素不飽和結合のラジカル的アリルスタンニル化反応による新しい合成反応を発見した。アリルスタンナンとアルケン類との反応では、電子不足な末端アルケンが比較的効率良く位置選択的にアリルスタンニル化されることをみつけた。また、基質として不斉助剤を有するアクリル酸誘導体を用いて不斉アリルスタンニル化反応を行った結果、8-フェニルメンチルエステルを用い、低温で反応を行うことで、収率、ジアステレオ選択性ともに良好な結果を得た。置換基による影響を受けない新しいカルボメタル化反応はラジカル反応を用いる新規有機合成化学に全く新しい展開をもたらすだけでなく、新規立体選択的ラジカル反応にも応用できた。

第二章では、アリルスタンナンを用いる1,6-エンイン類のラジカル環化反応が可能となることを明らかにした。特に、アリルプロパルギルエーテルを用いると、3-メチレンテトラヒドロフラン類が収率良く得られた。アリル位にメチル基を有する基質では、プロパルギル位にメチル基をもつ基質とは対照的に、高い*trans*選択性を示した。この高い立体選択性は、スタンニルラジカルがアルキンへの付加によって生成したビニルラジカル中間体が、1,3-アリル反発のないエネルギー的に有利なchair-equatorial型の配座を経由して還元するためである。アリルプロパルギルアミンを基質として用いた場合にも環化反応が速やかに進行し、ピロリジン誘導体を収率良く与え、ヘテ

口環状化合物を効率良く合成できることを明らかにしたことは、意義深い。

第三章では、アリルシランを用いて炭素－炭素および炭素－酸素不飽和結合のラジカル的アリルシリル化反応を見つけた。その結果、電子不足なアルケンだけでなく、1－デセンのような電子豊富なアルケンとも反応して、対応するアリルシリル化体を与えることを明らかにし、より実践的な合成反応へ展開した。

第四章では、スタンニルエノラートを用いる炭素－炭素不飽和結合のラジカル的カルボスタンニル化反応を見つけ、アセトフェノンから誘導したエノラートからカルボスタンニル化体が生成することを明らかにした。特にエノール型しか取らない α －テトラロンから誘導したスタンニルエノラートと1,6－エンイン類との反応では、還元を伴うカルボスタンニル化が、比較的効率よく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、一般的に炭素－金属結合の高い反応性が推進力となって自発的に進行するか、あるいは遷移金属触媒やLewis酸触媒などによる協奏的あるいはイオニックな機構を経由する反応しか知られていなかったカルボメタル化反応に対して、新にラジカル反応を巧みに利用して新規有機合成反応を展開した。本研究ではイオン反応では悪影響を及ぼしがちな水酸基やエステル基などの官能性置換基の影響を受けにくいラジカル反応を用いて、新しいカルボメタル化反応を見つけている。特に、アリルスタンナン、アリルシラン、スタンニルエノラートを用いる新規ラジカル的カルボメタル化反応の開発を行い、その特徴および適用範囲を明らかにした。本論文は高活性で制御しにくいラジカル活性種を用いてその生成と制御を行い、さらには有機合成化学への応用する観点から研究し、ラジカル仮反応を用いる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。ラジカル反応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。