

氏 名	あ べ まなぶ 安 倍 学
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 83 号
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工学科学研究科機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	OXIDATIVE RING-OPENING REACTION OF CYCLO- PROPANONE ACETALS AND ITS APPLICATION TO ORGANIC SYNTHESIS (シクロプロパノンアセタール誘導体の酸化的開環反応とその合 成的利用)
論文審査委員	(主査) 教 授 奥 彬 教 授 山 中 寛 城 教 授 濱之上熊男 助教授 原 田 俊 郎 助教授 三 木 定 雄

論 文 内 容 の 要 旨

高い歪エネルギーを保有するシクロプロパン誘導体の反応解析に基づく合成反応の開発は、3 炭素以上の炭素骨格を有機基質に 1 段階で導入できることから、合成化学的に有用である。一方、電子移動現象の研究進展にともない、小員環誘導体の電子供与能が明らかになってきた。この電子供与反応には新規な環開裂反応が伴うことから、電子供与能を持つシクロプロパン誘導体の設計と反応制御法に関する活発な研究が行われるようになった。しかしながら電子移動を合成的に利用する視点からの研究は少ない。その理由として穏和な条件下での電子移動が困難なことや、中間に発生するラジカルイオン種の効率的捕捉が容易でないことが挙げられる。

申請者は、穏和な条件下で高い電子供与能力を発現するには、高エネルギー被占軌道を有するシクロプロパノンエセタール誘導体を設計して使用すればよいことに着目した。さらに立体的に込み合った炭素ラジカルを発生できる分子設計法に着目して、イオン反応では不可能な込み合った位置での炭素結合形成という特異な反応を開発した。これらの研究内容は学位論文において緒言のほか三つの章に分類して述べられている。

第 1 章は、シクロプロパノンアセタールの基底状態における 1 電子供与能力を、電子受容体として良く知られる TCNE、クロラニル、DDQ、シアノナフタレンとの反応において立証したものである。TCNE との熱反応では、[2 + 3] 環化付加反応が定量的に進行することと共に、立体化学的解析により 1 電子移動経路の段階的付加機構が解明され、光エネルギーを必要としない高効率な電子供与能が明らかにされている。さらに、キノン類(クロラニル、DDQ)との熱反応で見出した高効率な不飽和エステル生成反応では、核磁気共鳴法を用いて反応追跡実験を行い、このタイプの電子移動反応では画期的な反応中間体の介在を発見するなど、アセタールの熱的電子移動で発生するラジカルイオン対の構造と反応特性を明らかにしている。

第 2 章では、電子受容体としてアニオン脱離能の大きいメシルオキシ基を持つアリールメチルシラート誘導体を設計し、これとシクロプロパノンアセタール誘導体の電子移動反応を研究している。この反応の特徴は、電子移動により生じたラジカルイオン対から、ケイ素官能基(カチオンとしての脱離基)とメシルオキシ基(アニオンとしての脱離基)の脱離を伴って活性なラジカル対(β -カルボニルラジカルとア

リールメチルラジカル)が発生し、エステルカルボニル基の立体的に込み合った β 位へアリールメチル化を行う点にある。この反応は基底状態よりも光励起下に効率高く進行し、良好な収率で目的とする炭素—炭素結合生成物を得ている。

第3章は、合成目的を立体的に込み合った炭素—炭素結合の形成反応に置き、様々なカルボニル化合物を電子受容体を用いてシクロプロパノンアセタール誘導体との電子移動反応を研究したものである。ここでは、アセタールから電子移動で生じる β -カルボニルラジカルと、ラジカル化合物より生じるケチルラジカルとのラジカル再結合反応を基本モデルとして、逆電子移動抑制の目的で加えたMg塩の存在下に、立体的に込み合ったカルボニル β 位で目的とする炭素—炭素結合の形成を高効率で行う反応が開発されている。

論文審査の結果の要旨

以上のように申請者はこの論文において、シクロプロパノンアセタール誘導体を典型とする高歪み分子が、適切な電子受容体と組み合わせた電子移動反応を容易に行い、その結果、酸化的開環を起こして多くの置換基を持つ結合側で選択的に切断し、 β -カルボニルラジカル種を効率良く発生することを、詳細な機構的研究を通して初めて明らかにしている。さらに申請者は、この開環反応の位置選択性が同じアセタール誘導体を用いるホモエノラート発生の選択性と対照的に異なる特長を利用して、特異な炭素—炭素結合を高選択的に形成する合成化学的創意工夫をこれらの研究を通して実現しつつある。

これらの研究結果は、英文の学位論文3編として下記の国際的学術雑誌に発表され、申請者はそのうち2編の筆頭著者である。また、提出された論文草稿は章立ておよび論述において適切であると認められた。

- 1) Formation of Unsaturated Esters in the Single Electron Transfer Reaction of Cyclopropanone Acetals with Quinones under Non-Irradiated Conditions. Abe, M. and Oku, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3551-3554.
- 2) Photoinduced Electron Transfer Reaction of Cyclopropanone Acetals with arylmethyl Methanesulfonate: Generation of β -Keto Radical Species and Application to C-C Bond Formation. Abe, M. and Oku, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1673-1674.
- 3) Electron Transfer Profile of Cyclopropanone Acetals in the Non-Irradiated Reactions with Tetracyanoethylene, Chloranil, and Dißyanodichlorobenzoquinone. Oku, A.; Abe, M. and Iwamoto, M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59 (23), 7445-7452.