氏　名	森（もり）　隆（たか）　司（し）
学位(専攻分野)	博　士　(工　学)
学位記番号	博　甲　第　215　号
学位授与の日付	平成12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	工芸科学研究科　材料科学専攻
学位論文題目	**Studies on New Selective Reactions Based on Oxonium Ylide Formation** (酸素イリド形成仮説に基づく選択的合成反応の開発)
審査委員	(主査) 教　授　奥　　彬 教　授　山中寛城　　教　授　三木定雄　　助教授　原田俊郎

論文内容の要旨

中員環エーテル骨格は天然物中に数多く見受けられ、生物活性を賦与する事が判明している。これらの天然物合成には、中員環エーテル骨格を効率的かつ収束的に合成する方法が必要である。この観点から学位申請者は、環状オキソニウムイリド中間体を用いる中員環エーテルの構築手法に関心を抱いて研究を開始した。その基本となる反応手法は、ロジウムケトカルベノイドを有する環状エーテルから分子内環化で形成させた短寿命ビシクロオキソニウムイリド中間体を、プロトン性求核剤を用いて位置選択的に環開裂させるという、新しい中員環エーテル構築法である。

Chapter 1 は、緒論としての研究の背景、目的、特色と創造性、方法論について述べたものである。

Chapter 2 は、ロジウムケトカルベノイドとは異なり、非錯化のフリーなアルキリデンカルベンを発生させて、イリド経由の環拡大反応を検討したものである。出発化合物の環サイズ及びケトン側鎖の長さを詳細に検討した結果、ビシクロ[n.3.0]オキソニウムイリドを形成する場合は期待した環拡大反応が起こり、合成が難しかった環状エノールエーテルを合成することを見出した。同時にケトカルベノイドとは異なる反応性も明らかにした。

Chapter 3 では、中間体のビシクロオキソニウムイリドに対する求電子／求核試薬としてプロトン性求核剤に代わりクロロシランを用いた研究を述べている。そこではクロロシランの添加が効率よく環拡大反応を起こす事を見い出し、さらに化学量論的な検討からクロロシランが触媒として機能し、添加量が少量であっても効果があることを見出している。

Chapter 4 は、エーテル型オキソニウムイリドにおけるはじめてのaldol型炭素－炭素結合の形成という重要な発見について述べたものである。この反応は環拡大に伴ってイリドのアニオン部へ炭素性求電子剤が反応したものである。このタイプの反応はリン、硫黄のイリドで知られているが、オキソニウムイリドでは知られていなかった。基質構造と求電子剤とを検討した結果、クロロシラン存在下にいくつかのアルデヒドとの間で環拡大反応を伴って炭素－炭素結合形成が起こることを見い出した。この反応では、カルボニルイリドがクロロシランで捕捉された形の環状エノールシリルエーテルが、酸で活性化されたアルデヒドとアルドール型反応を行う機構で説明できる。

Chapter 5 は、上述のオキソニウムイリドの反応性をスルホニウムイリドと比較する目的で、ジチオアセタールまたはオキサチオラン環を持つカルベノイドの反応を行った結果を述べたものである。分子内環化反応で生成したビシクロ[n.3.0]スルホニウムイリドからは、プロトン性求核剤の有無に関わらず、3炭

素分環拡大した環状ジチアエノンが得られた。さらにこの反応におけるβ-脱離機構は分子間プロトン交換機構で進行することを、重水素ラベル実験と^{1}H NMR測定によって明らかにした。また、ビシクロ[n.4.0]スルホニウムイリドからはプロトン性求核剤を用いた捕捉によって、ビシクロ[n.5.0]系からはβ-脱離によって、それぞれ4炭素、5炭素分の環拡大反応が起こることを見出した。また、オキサチオラン環を持つジアゾケトンの反応で酸素と硫黄の両イリドの比較を行ったところ、スルホイウムイリド経由の環拡大反応が一般には優先するが、酢酸存在下ではオキソニウムイリドが捕捉された環拡大反応も競争的に進行する重要な事実を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

以上の論文内容に見られるように、申請者は、これまで極めて短寿命ゆえに反応設計の上でその介在が仮説として扱われていたエーテル型オキソニウムイリドを、新たな合成反応を設計する上での作業仮説の中核に据え、統一的かつ系統的に研究を行って、これまで知られていなかった新規合成反応を開拓した。その内容は学術的価値の高いものとして評価できる。

なお、本論文を構成する研究結果は、下記の4編の学術論文としてまとめられ、すでに刊行され、掲載決定され、または投稿中である。

1) Takashi Mori, Masahiko Taniguchi, Fumito Suzuki, Hisasi Doi, Akira Oku, "Ring-enlargemement Reaction of Alkylidenecarbenes Bearing a Cyclic Ether or Acetal Group. Formation of Medium-sized Cyclic Enols Ethers or Dienol Ethers via Bicycloalkenyloxonium Ylides", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1998, 3623-3628 (1998).
2) Takashi Mori, Akira Oku, "Catalysis of Chlorosilane on the Ring-expansion of Cyclic Acetals Bearing a Carbene Precusor. Lewis Acid-Base Effect on the Oxonium Ylide Intermediate", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1999, 1339-1340 (1999).
3) Takashi Mori, Yuichi Sawada, Akira Oku, "Ring-Expansion of Thioacetal Ring via Bicyclosulfonium Yide. Effect of Protic Nucleophile on Ylide Intermediate", *Journal of Organic Chemistry*, 65, No. 11 (2000) in press.
4) Akira Oku, Yuichi Sawada, Takashi Mori, "Novel Method for C-C Bond Formation at the Anionic Site of Oxonium Ylide. Aldol-Type Reaction of Oxonium Ylide", submitted to the *Journal of Organic Chemistry*.