

## (論文内容の要旨)

本論文はニッケル触媒によるシクロブタノンを用いた環化反応の開発およびビニルアレンの熱的閉環反応におけるホウ素置換基効果について述べており、序章と全5章の本章からなっている。まず序章で本論文の背景および成果の要旨について述べた後に実際の検討結果を本章にて論じている。

第1章から第4章ではニッケル触媒によるシクロブタノンを4炭素源として用いた環化反応の開発について記述されている。

遷移金属の有機合成化学への導入により、古典的な有機合成で困難であった変換反応が可能になってきている。なかでも、炭素-炭素結合の切断と、続く炭素-炭素三重結合などの不飽和官能基の挿入は、不要な副生成物を生じることなく新たな炭素骨格を構築できる有用な手法である。このような切断可能な炭素-炭素結合として4員環ケトンであるシクロブタノンのカルボニル炭素- $\alpha$ 位炭素結合があげられる。これまでにシクロブタノンのカルボニル炭素- $\alpha$ 位炭素結合がロジウム(I)に酸化的付加することが知られており、このことを利用して分子内アルケン挿入反応が達成されている。しかし、この酸化的付加過程を経る挿入反応の例はこの分子内反応に限られており、より一般性の高い挿入反応の達成には新たな反応形式の開発が必要であった。そこで本研究では酸化的環化反応、 $\beta$ 炭素脱離反応という二つの素過程に着目し、分子間での挿入反応について検討を行った。

第1章ではニッケル触媒によるシクロブタノンへの分子間アルキン挿入反応について論じている。ニッケル(0)触媒存在下、シクロブタノンとアルキンを反応させたところ、シクロヘキセノン誘導体が良好な収率で得られた。形式的にシクロブタノンのカルボニル炭素と $\alpha$ 位炭素間にアルキンが挿入し、6員環炭素骨格を与えている。この反応はシクロブタノンのカルボニル基とアルキン、およびニッケル(0)による酸化的環化反応に始まり、次に4員環骨格を有するスピロ型オキサニッケラシクロペンテンからの $\beta$ 炭素脱離、最後に還元的脱離を経て進行するものと考えている。この結果はシクロブタノンを4炭素源として用いる形式的な[4+2]型の付加環化反応である。

第2章ではニッケル触媒によるシクロブタノンとジインの[4+2+2]環化反応について論じている。ニッケル(0)触媒存在下、シクロブタノンとジインを反応させたところ、形式的な[4+2+2]型付加環化反応が進行し、2環性の8員環ケトンが良好な収率で得られた。この反応はまず、シクロブタノンのカルボニル基とジインの二つのアルキン部位、およびニッケル(0)から4員環骨格を有するスピロ型7員環オキサニッケラサイクルが生成し、そこから $\beta$ 炭素脱離により環が拡大して、9員環ニッケラサイクルとなり、そして最後に還元的脱離を経て進行するものと考えている。

第3章ではニッケル触媒によるシクロブタノンとエンインの[4+2+2]型の環化反応について論じている。第2章で用いたジエンにかえて、エンインを用いて検討を行ったところ、同様な機構によって形式的な[4+2+2]型付加環化反応が進行し、2環性の8員環ケトンが得られた。アルキン部位がカルボニル基側に挿入した生成物のみ得られたが、この位置選択性はアルキンとアルケンの反応性の違いに起因するものと考えられる。

第4章ではニッケル触媒によるシクロブタノンへの分子内アルケン挿入反応について論じている。3位にオルトスチリル基を有するシクロブタノンをニッケル(0)触媒存在下で加熱攪拌すると、ベンゾビスクロ[2.2.2]オクテノンが良好な収率で得られた。分子内のアルケン部位がシクロブタノンのカルボニル炭素と $\alpha$ 位炭素間へ挿入し、2環性の6員環炭素骨格を与えている。この生成物は、既に報告されているロジウム触媒による分子内アルケン挿入反応の生成物とは異なる2環性骨格を有している。用いる遷移金属触媒によって、同一出発物質から全く異なる炭素骨格が生成する点で興味深い結果である。

第5章ではビニルアレンの熱的閉環反応におけるホウ素置換基効果について論じている。熱的閉環反応において、1,3-ジエンが閉環生成物であるシクロブテンよりも熱力学的に安定であるために閉環反応を起こさないのに対し、ビニルアレンは高温条件のもとで閉環生成物であるメチレンシクロブテンとの平衡混合物を与えることが知られている。この熱的閉環反応において、ビニルアレンのビニル末端にケイ素置換基を導入すると比較的低温で閉環反応が進行しメチレンシクロブテンを与えることが報告されている。このケイ素置換基の効果は、ケイ素置換基上の $\sigma^*$ 軌道へのHOMO電子の非局在化によって遷移状態が安定化されるためと解釈することができる。一方、ホウ素はケイ素の $\sigma^*$ 軌道と同様に、電子受容性の空p軌道を有している。そこで、ビニルアレンの熱的閉環反応におけるホウ素置換基の効果に興味を持ち、ビニル基末端にホウ素置換基を有するcis体とtrans体のビニルアレンを立体選択的に合成し、それぞれ熱的閉環反応を行った。その結果、cis体は120°C、5時間で94%が閉環し、メチレンシクロブテンを与えるのに対し、trans体は120°C、5時間で22%しか閉環せず、その活性化エネルギーに大きな差が見られた。このことはcis体の遷移状態においてはSHOMO電子がホウ素置換基の空のp軌道に近いため非局在化による遷移状態の安定化が大きいのに対し、trans体ではSHOMO電子がホウ素置換基の空のp軌道から遠いため、cis体に比べて安定化が小さいためと説明できる。

氏名	蘆田 真二
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ニッケル触媒によるシクロブタノンを用いた環化反応の開発およびビニルアレンの熱的閉環反応におけるホウ素置換基効果について述べたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

第1章 ニッケル触媒を用いるシクロブタノンへの分子間アルキン挿入反応を達成した。酸化的環化、 $\beta$ 炭素脱離を経て、形式的にシクロブタノンのカルボニル炭素と $\alpha$ 位炭素間にアルキンが挿入し、6員環炭素骨格を与えたものと考えられる。この結果はシクロブタノンを用いる形式的な[4+2]型の付加環化反応である。

第2、3章 ニッケル触媒を用いることで、シクロブタノンとジインおよびエンインの形式的な[4+2+2]型の環化反応が進行することを見出した。この反応を用いれば2環性の8員環骨格の効率的な構築が可能である。また、エンインを用いた場合、アルキン部位がカルボニル基側に挿入した生成物のみ得られた。この位置選択性はアルキンとアルケンの反応性の違いに起因すると考えられる。

第4章 3位にオルトスチリル基を有するシクロブタノンを用いると、ニッケル触媒によるシクロブタノンへの分子内アルケン挿入反応が進行し、ベンゾビスシクロ[2.2.2]オクテノンを与えた。この生成物は既に報告されているロジウム触媒による分子内アルケン挿入反応の生成物とは異なる炭素骨格を有し、用いる遷移金属触媒によって、同一出発物質から全く異なる炭素骨格が生成する点で興味深い結果である。

第5章 ビニル基末端にホウ素置換基を有する cis 体と trans 体のビニルアレンを合成し、それぞれ熱的閉環反応を行った。その結果、cis 体と trans 体の間に大きな活性化エネルギーの差が見られた。このことは cis 体の遷移状態においては SHOMO 電子がホウ素置換基の空の p 軌道に近いため非局在化による遷移状態の安定化が大きいのに対し、trans 体では SHOMO 電子がホウ素置換基の空の p 軌道から遠いため、cis 体に比べて安定化が小さいためと説明できる。

以上、本論文はニッケル触媒によるシクロブタノンを用いた環化反応の開発およびビニルアレンの熱的閉環反応におけるホウ素置換基効果について述べたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年4月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。