

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	長谷川宗弘
論文題目	The Effect of Metallic Substituents on the Thermal Ring-Opening Reaction of Cyclobutenes (シクロブテンの熱的開環反応における金属置換基の効果に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、シクロブテンの熱的開環反応における特異なケイ素置換基の効果の解明に関する詳細な検討と、他の金属性置換基が同反応に及ぼす効果について検討した結果について述べたものであり、序章と5章の本章からなっている。</p> <p>序章ではシクロブテンの熱的開環反応とケイ素置換基の持つ効果に関する背景、および本研究で得られた結果に関する要旨を論じている。</p> <p>第1章では、<i>cis</i>-3,4-ジシリルシクロブテンの熱的開環反応について検討した結果について論じている。その中で <i>cis</i>-3,4-ビス(トリメチルシリル)シクロブテンの熱的開環反応では炭素置換体の <i>cis</i>-3,4-ジメチルシクロブテンに比べて4500倍も速く開環することを見いだした。この反応の加速効果については、ケイ素—炭素結合のσ軌道とシクロブテンの2重結合のπ軌道との間の相互作用による基底状態の不安定化、2つの嵩高いシリル基間に生じる立体反発による基底状態の不安定化、そしてσ^*-HOMO 相互作用による遷移状態の安定化の3つの要因を挙げて説明している。また、ケイ素上に異なる置換基を持つ非対称な <i>cis</i>-3,4-ジシリルシクロブテンの開環反応を行い生成物の立体化学を観察することで、電子効果の異なる2つのシリル基の回転選択性を直接比較した。その結果電子求引性置換基を持つシリル基のインワード旋回性がより強いことを確認し、これによってシリル基のインワード旋回性がσ^*-HOMO 相互作用に起因することを実験的に裏付けている。</p> <p>第2章では、<i>trans</i>-3,4-ビス(トリメチルシリル)シクロブテンを合成し、その熱的開環反応を行った結果について述べている。非常に大きな立体障害が生じるにもかかわらず、2つのシリル基が同時にインワード旋回して <i>Z,Z</i>-ブタジエンを主生成物として与えることを見いだした。これは <i>trans</i>-3,4-二置換シクロブテンの開環反応において2つの置換基のインワード旋回が優先的に進行する初めての例である。また理論計算によって2つのσ^*-HOMO 相互作用が同時に起こっていることを示し、それによる大きな安定化効果が2つのシリル基のインワード旋回指向性の要因であると説明している。</p>			

第3章では、3-スタニルシクロブテンの熱的開環反応を行い、スズ元素の置換基効果を調査した結果について報告している。ここではシリル基と同様、スズ置換基もインワード旋回性を持つことを見いだしている。またこの反応について理論計算を行い、遷移状態の構造について詳しく検証し σ^* -HOMO 相互作用が働いていることを示唆する結果を得ている。これはスズ-炭素結合の σ^* 軌道の電子受容性効果が顕著に働く協奏反応の初めての例である。

第4章ではシクロブテンの熱的開環反応におけるゲルマニウム置換基の効果について検討している。その結果ゲルマニウム置換基もシクロブテンの熱的開環反応においてインワード旋回性を有することを見いだした。また、他の14族元素置換基とインワード旋回性を比較し、その強さが σ^* 軌道のエネルギー順位の順から予測される序列 ($\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$) を反映せず、実際には $\text{Ge} < \text{Sn} < \text{Si}$ の順であることを明らかにした。理論計算でケイ素置換基やスズ置換基と同様に、ゲルマニウム置換基においても σ^* 軌道の電子受容効果がインワード旋回性に関与していることを示唆する結果を得た。さらに、 σ^* 軌道と HOMO 軌道のエネルギー準位の近さ、 σ^* 軌道の広がり具合、HOMO 軌道と σ^* 軌道間の距離という3つの要因によって、電子環状反応における軌道相互作用の効果を説明し、軌道の重なりも重要な因子であるとの解釈を示している。

第5章ではシクロブテンの熱的開環反応におけるホウ素置換基の効果について検討した結果を述べている。3-ピナコラトボルルシクロブテンを合成し、その熱的開環反応を行い、ボルル基のインワード旋回によって Z-体のジエンのみが生成することを見いだした。さらに3-ボルル-3-シリルシクロブテンの熱的開環反応を行い、生成物の立体化学を観察することによってホウ素置換基とケイ素置換基の旋回性を直接比較し、ボルル基がケイ素置換基よりも大きなインワード旋回性を有することを示している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、シクロブテンの熱的開環反応における、ケイ素の特異な置換基効果について詳しく検討した結果と、その他の金属置換基の効果について研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

第1章 *cis*-3,4-ビス(トリメチルシリル)シクロブテンを合成し、その熱的開環反応を検討した。また、*cis*-3,4-二置換シクロブテンにおいて電子状態の異なる2つのシリル基の回転選択性を直接比較することにより、シリル基のインワード旋回性が σ^* -HOMO 相互作用に起因することを裏付ける結果を得た。

第2章 *trans*-3,4-ビス(トリメチルシリル)シクロブテンを合成しその熱的開環反応を検討した結果、*trans*-3,4-二置換シクロブテンの開環反応において *Z,Z*-ブタジエンが優先的に生成する例を初めて見いだした。また理論研究によって本反応におけるシリル基の特異なインワード旋回指向性の主要因が σ^* -HOMO 相互作用にあることを示した。

第3章 3-スタニルシクロブテンの熱的開環反応を行い、スズ置換基の σ^* 軌道による電子受容効果が顕著に働く例を協奏反応において初めて見いだした。

第4章 3-ゲルミルシクロブテンを合成してその熱的開環反応を行い、他の14族元素置換基とのインワード旋回性を比較した。その結果、インワード旋回性の強さはゲルマニウム、スズ、ケイ素の順に大きくなることを見いだした。これによって電子環状反応における軌道相互作用の効果が軌道の重なりに大きく支配されることを明らかにした。

第5章シクロブテンの熱的開環反応においてホウ素置換基がケイ素置換基よりも大きな反応加速効果とインワード旋回性を有することを見いだした。

以上本論文で述べられたシクロブテンの熱的開環反応における金属元素置換基のインワード旋回性の発見と、その効果に関する詳しい検討内容は有機化学上重要な知見であり、学術上、實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22年2月23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。