

氏 名	みや ぞえ ひろし 宮 副 博
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2067 号
学位授与の日付	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
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Novel Radical - Mediated Reactions of Organotellurium Compounds (有機テルル化合物を用いた新規ラジカル反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 潤 一 教 授 伊 藤 嘉 彦 教 授 大 寫 幸 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

炭素ラジカルを用いる炭素—炭素結合形成反応は有機合成化学上、根幹を成す反応の一つであり、新規合成法の開拓は重要な課題である。本論文は炭素ラジカルを経る炭素—炭素結合形成反応を有機テルル化合物を用いて行う新しい方法を開発した成果についてまとめられており、序論及び本論3編8章から構成されている。

第1編では、有機テルル化合物を光照射や加熱により活性化することで炭素ラジカルが生成する現象をもとに、新規炭素—炭素結合形成反応を開発している。

第1章では、テルログリコシドの光及び熱条件による異性化反応について記述している。本反応は、炭素—テルル結合のホモ開裂によるグリコシルラジカルの生成と再結合により進行することから、連鎖反応によらない炭素ラジカルの新規生成法を提供するものである。

第2章では、テルログリコシドとアルキンとの炭素—炭素結合形成反応について示している。熱及び光条件下で生成したグリコシルラジカルが種々のアルキンと反応し、対応するビニル C—グリコシドを良好な収率で与えること、反応はグループ移動型反応により進行し、ビニルテルリドが得られることを明らかにしている。

第2編では、有機テルル化合物とイソシアニドによる新規炭素—炭素結合形成反応について記述している。

第3章では、有機テルル化合物とイソシアニドによるグループ移動型ラジカルイミドイル化反応について述べられている。有機テルル化合物が種々の安定ラジカルの前駆体として働き、効率的にイミドイル化反応を起こすことを明らかにしている。イソシアニドの反応性を一酸化炭素と比較検討し、安定ラジカルに対してはイソシアニドが一酸化炭素より優れたラジカル受容体であることを示している。

第4章では、前章で開発した有機テルル化合物のイミドイル化反応とカルボニル化反応の違いを理論計算により明らかにしている。反応の遷移状態およびエネルギー変化を明らかにし、反応性の差異が生成物の熱力学的安定性に起因していることを述べている。

第3編では、シリルテルリドを用いた炭素—ヘテロ元素二重結合を含むラジカル反応による炭素—炭素結合生成反応について記述している。

第5章では、シリルテルリド・カルボニル化合物・イソシアニドの三成分カップリング反応により、 α -シロキシイミドイルテルリドが得られることを明らかにしている。シリルテルリドとカルボニル化合物から α -シロキシイミドイルラジカルが生じ、イソシアニドと反応して生成物を与えるという反応機構を提唱している。

第6章では、シリルテルリド・イミン・イソシアニドの三成分カップリング反応による新しい α -アミノ酸誘導体の合成に成功している。反応は種々のイミンに適用でき、多様な骨格を有する α -アミノ酸誘導体が高い収率で得られることを明らかにしている。

第7章では、シリルテルリド・カルボニル化合物・アルキンの三成分カップリング反応による立体選択的な三置換アリル

アルコール誘導体の合成法について述べられている。生成物の官能基変換により、本反応が種々の多置換アリルアルコールの合成法として有用であることを示している。

第8章では、シリルテルリドによるキノンの高効率・官能基選択的な還元的ビスシリル化反応について述べている。官能基選択性の検討から、シリルテルリドからキノンへの一電子移動による反応機構を提唱している。

論文審査の結果の要旨

本論文は炭素ラジカルを経る有機合成反応を有機テルル化合物を用いて行う、新しい方法論に関する研究をとり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。

- (1) ホモリティックな結合切断反応は炭素ラジカル生成の有力な手段の一つである。本研究では有機テルル化合物から熱及び光条件下、可逆的に炭素ラジカルが生成することを見出した。また、アルキン存在下光反応を行うことにより、ラジカル反応では初めて分子間反応によるビニル C-グリコシド合成に成功した。
- (2) ラジカルカルボニル化反応は重要な有機合成反応として認識されているが、安定ラジカルに適用できないという問題点を有している。本研究では有機テルル化合物のグループ移動型ラジカル付加反応におけるイソシアニドと一酸化炭素の反応性の違いを実験と理論計算の両面から議論し、イソシアニドが安定ラジカルに対し優れたラジカル受容体として働くことを見出した。
- (3) 炭素—ヘテロ元素二重結合を含むラジカル反応による炭素—炭素結合生成反応の開発に成功した。シリルテルリドを用いた多成分カップリング反応により、これまでラジカル反応に用いられることの少なかったカルボニル化合物及びイミンから様々な多置換化合物を簡便に合成できることを明らかにした。

以上、本論文は、炭素ラジカルの生成および反応に関する新しい方法論を提供するものであり、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のあるものと認める。また、平成13年2月19日、論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。