

Title	Studies on Skeletal Transformation of Polycyclic Compounds Involving Bicyclo [4.2.0] octane Framework
Author(s)	上, 真樹
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37026">https://hdl.handle.net/11094/37026</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 【 1 】

氏名・(本籍)	うえ 上	まさ 真	き 樹
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	9 1 4 7	号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	工学研究科応用精密化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	Studies on Skeletal Transformation of Polycyclic Compounds Involving Bicyclo(4.2.0)octane Framework (ビシクロ〔4.2.0〕オクタン骨格を有する多環状化合物) (の骨格変換に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 大城 芳樹 教授 竹本 喜一      教授 松田 治和      教授 笠井 暢民 教授 園田 昇      教授 林 晃一郎      教授 村井 真二		

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、複数の五員環を有する多環状化合物合成への高選択的なプロセスの開発を目的とし、ビシクロ〔4.2.0〕オクタン骨格を有する多環状化合物の骨格変換反応による含五員環化合物の合成について述べたもので、その内容は緒言と本論 4 章、および結論からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義を述べている。

第 1 章では、ビシクロ〔4.2.0〕オクタン類の骨格変換により 4 種のトリシクロウンデカン類を合成し、さらにリニア型トリキナンを含めた 5 種のトリシクロウンデカン類の酸触媒異性化反応を検討することにより、これらの骨格間に相互異性化の可能性があることを明らかにしている。

第 2 章では、共役エノンとエチレンの〔2+2〕光環化付加反応を用い、5,6-縮環ビシクロ〔4.2.0〕オクタノール誘導体の合成をおこなっている。さらに、それより導かれるベンゾエート誘導体の加溶媒分解反応により、1,2-縮環ビシクロ〔3.3.0〕オクタン型、および 1,2-縮環ビシクロ〔3.2.1〕オクタン型の三環性骨格を選択的に構築できることを明らかにしている。

第 3 章では、5,6-二置換ビシクロ〔4.2.0〕オクタン類のビシクロ〔3.3.0〕オクタン類への高選択的な酸触媒骨格変換法を見いだしている。また、本反応が、中心結合の開裂という新規な機構で進むことを明らかにするとともに、本反応の適用限界を明らかにしている。さらに、本骨格変換法をアンギュラー型トリキナン骨格構築のキーステップとして用い、トリキナンセスキテルペンである 5-オキソ-6-シルフイパーフォレン、および 3-オキシシルフィネンの立体選択的な全合成に成功している。

第 4 章では、ナフトール類のハロゲン化アルミニウム錯体とエチレンとの〔2+2〕光環化付加反応を見だし、ベンゾビシクロ〔4.2.0〕オクテノン類の簡便な合成法を開発している。

結論では、本論文の成果を要約し、全体を総括している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、ビシクロ〔4.2.0〕オクタン骨格を有する多環状化合物の高選択的な骨格変換プロセスを確立することにより、近年注目を集めている含五員環化合物の効率のよい合成法の開発を目的とした研究をまとめたものである。骨格変換反応を系統的に検討し、多様な構造を有する生成物の構造を入念に決定することにより、多くの価値ある知見をえている。主な成果を要約すると次のとおりである。

- 1) ビシクロ〔4.2.0〕オクタン類の骨格変換を用いてセスキテルペン母核を有する5種のトリシクロウンデカン類を合成し、それらの酸触媒異性化反応を検討することにより、これらの天然物基本骨格間の相互異性化における相関関係を明らかにしている。
- 2) 双環性共役エノンとエチレンの〔2+2〕光環化付加反応を用いて合成したビシクロ〔4.2.0〕オクタノール誘導体の加溶媒分解反応により、1,2-縮環ビシクロ〔3.3.0〕オクタン型、および1,2-縮環ビシクロ〔3.2.1〕オクタン型の三環性骨格を選択的に構築できることを明らかにしている。
- 3) 5,6-二置換ビシクロ〔4.2.0〕オクタノン類のビシクロ〔3.3.0〕オクタノン類への高選択的な酸触媒骨格変換法を見いだしている。また、ホモアリルカルビニルカチオン中間体を經由して進行するという本反応の新規な機構を明らかにするとともに、その適用限界を明らかにしている。さらに、本骨格変換法をアンギュラー型トリキナン骨格構築のキーステップとして用い、トリキナンセスキテルペンである5-オキソ-6-シルフィパーフォレン、および3-オキソシルフィネンの立体選択的な全合成に成功している。
- 4) ナフトール類のハロゲン化アルミニウム錯体とエチレンとの〔2+2〕光環化付加反応という新しい反応を見だし、ベンゾビシクロ〔4.2.0〕オクテノン類の簡便な合成法を開発している。

以上のように本論文は、ビシクロ〔4.2.0〕オクタン骨格を有する多環状化合物の簡便な合成法を開発するとともに、含五員環化合物への高選択的な骨格変換プロセスを確立し、従来全く系統的な研究のなされていなかった多環状化合物の骨格変換の化学に対して重要な知見を与えた意義は大きく、合成化学分野に対し貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。