

Title	Mechanistic Study on Acid-catalyzed Tandem Rearrangements of Cyclobutene-fused Homoquinones
Author(s)	小泉, 拓也
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45858
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	小泉拓也
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19454 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Mechanistic Study on Acid-catalyzed Tandem Rearrangements of Cyclobutene-fused Homoquinones (シクロブテン縮環ホモキノンの酸触媒タンデム型転位反応に関する機構論的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大島 巧 (副査) 教授 桑畑 進 教授 甲斐 泰 教授 小松 満男 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 新原 皓一 教授 田川 精一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文はカルボニル基が酸触媒により活性化を受けることに着目し、シクロプロパン、シクロブテン環という高歪みなユニットを有するシクロブテン縮環ホモキノンの酸触媒タンデム型転位反応に関する研究を機構論的観点からまとめたものであり、緒言、本論四章、および総括から構成される。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、有機合成における転位反応の有用性とその問題点、多環系カルボニル化合物の酸触媒タンデム型転位反応の有用性とその問題点について述べた。さらに本研究の概略についても併せて示した。

第 1 章では、シクロブテン縮環ホモキノンの化合物はルイス酸で処理することにより、歪みエネルギーの解放を利用した新規タンデム型骨格転位反応を起こすこと、この反応により、従来法では合成困難な数種のかご状化合物を与えること、また生成物分布は酸の種類、反応時間、置換基の置換パターンにより制御可能であること、さらに多段階に亘る反応機構を明らかにした。

第 2 章では、この転位反応において反応の第一段階であるビニル基移動において、置換位置が反応中心から遠距離であるが立体的に近距離に存在する *endo*-フェニル基の存在が不可欠であり、これが隣接基関与し反応が協奏的に進行しているということを速度論的に証明した。また、*endo*-フェニル基のどの部分の結合が反応に関与しているかを直線自由エネルギー関係式により理論的に示した。

第 3 章では、この反応において、同一分子内に存在する複数個のカルボニル基に対し、酸濃度(化学量論量)を変化させること、または置換基の置換パターンにより反応部位選択性を制御できることを明らかにし、近似式を用い、シミュレーションすることで、理論的にこの反応部位選択性を示した。

第 4 章では、この反応において生成する 3a*H*-シクロペンテン[8]アヌレン-1,4-(5*H*,9a*H*)-ジオンのプロトン酸触媒による渡環環化反応はユニークな転位反応を伴い、新規骨格を有する化合物を与えること、また置換基の置換パターンにより反応経路が変わり、生成物の構造も劇的に変化すること、さらにその反応機構を明らかにした。

総括では、以上の研究結果をまとめ、高歪みなユニットを有するシクロブテン縮環ホモキノン化合物の歪みエネルギーの解放を活用した新規酸触媒タンデム型転位反応を見だし、従来法では合成困難なかご状化合物合成に有用であることを述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文はシクロプロパン、シクロブテン環という高歪みなユニットを有するシクロブテン縮環ホモキノン化合物の酸触媒タンデム型転位反応に関する研究を機構論的観点からまとめたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) シクロブテン縮環ホモキノン化合物はルイス酸で処理することにより、歪みエネルギーの解放を利用した新規タンデム型骨格転位反応を起こすことを明らかにし、多段階に亘る反応機構を明らかにしている。
- (2) 本反応により、従来法では合成困難な数種のかご状化合物を与えること、また生成物分布はルイス酸性、置換基の置換パターンを利用することにより、制御可能であることを明らかにし、連続的に反応が進行するタンデム型転位反応の制御法の開発に成功している。
- (3) 速度論的研究より、本転位反応において、置換位置が反応中心から遠距離であるが立体的に近距離に存在する *endo*-フェニル基反応が第一段階であるビニル基移動において不可欠であり、これが隣接基関与し反応が協奏的に進行しているということを証明し、*endo*-フェニル基の最も反応に関与する結合を直線自由エネルギー関係式により理論的に示していることは高く評価できる。
- (4) 本転位反応において、同一分子内に存在する複数個のカルボニル基に対し、酸濃度（化学量論量）を変化させること、または置換基の置換パターンにより反応部位選択性を制御できることを明らかにし、近似式を用い理論的に示している。この結果は、物理有機化学分野の発展に大きく寄与したといえる。
- (5) 本転位反応において生成する 3aH-シクロペンテン[8]アヌレン-1,4-(5*H*,9a*H*)-ジオンがプロトン酸触媒により、渡環環化反応を起こしユニークな新規骨格を有する化合物を与えること、アヌレンジオンの置換基の置換パターンにより反応経路が変わり、生成物の構造が劇的に変化すること、さらにその反応機構を明らかにしている。

以上のように、本論文はカルボニル基が酸触媒により活性化されること、ならびに分子内の歪みエネルギーの解放を起因とするシクロブテン縮環ホモキノン化合物の酸触媒タンデム型転位反応を機構論的観点からまとめたものである。本研究により得られた知見は多環系カルボニル化合物のタンデム型転位反応の反応機構の解明に大きく寄与し、また新規骨格化合物の合成法として有機合成化学の分野に大きく貢献するものと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。