The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Structural Elucidation of Organogermanium Nucleophiles and Synthetic Applications of Organogermacycle Compounds
Author(s)	南, 陽平
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76513
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　南　陽平　　）	
論文題名	Studies on Structural Elucidation of Organogermanium Nucleophiles and Synthetic Applications of Organogermacycle Compounds （有機ゲルマニウム求核種の構造解明とゲルマサイクル化合物の有機合成への応用に関する研究）

論文内容の要旨

有機金属求核剤は結合形成反応に不可欠であり、その反応性を制御することで高度な分子変換が可能となる。また、その反応性と構造の間には相関があるため、活性な中間体の構造解明は、求核剤の性質を理解する上で重要である。有機ケイ素、有機スズ化合物に代表される14族有機金属化合物は安定に取り扱える一方で、活性化によって求核剤として様々な反応に利用可能である。ケイ素やスズとは対照的に、同族のゲルマニウムは有機合成への応用は限定的であるが、魅力的な性質を有する。有機ゲルマニウム化合物はルイス塩基と容易に相互作用し、安定に様々な配位構造を形成する。また、低酸化数のゲルマニウム塩は高い還元力と安定性を有する還元剤として、有機ゲルマニウム求核剤の還元的発生に利用可能である。本研究では、2価ゲルマニウムから還元的に発生する有機ゲルマニウム求核剤の構造および反応性に注目し、有機ゲルマニウム求核剤の性質の解明と応用範囲の拡大を目指した。

第一章では、α-ブロモケトンから還元的に発生するゲルミルエノラートの構造と互変異性挙動の解明を行った。14族金属エノラートであるケイ素エノラートおよびスズエノラートは、金属中心の高配位化によって反応性が向上する。しかしながら、活性な中間体である高配位エノラートの構造決定は困難であった。本研究では、同族のゲルミルエノラートを用いて、14族金属エノラートの性質解明を行った。ゲルミルエノラートのケトーエノール互変異性が遅いことを見出し、速度論解析から異性化の機構解明を行った。また、高配位エノラートを含むゲルミルエノラートの構造をX線結晶構造解析から決定した。

第二章では、*C,O*-キレート型ゲルミルエノラートを利用した新規分子変換反応を開発した。金属エノラートを利用するアルドール反応では、3つ以上の立体中心の制御は困難である。本研究では、2価ゲルマニウムとα，β-不飽和ケトンから発生する*C,O*-キレート型ゲルミルエノラートを用いた、4つの立体中心のジアステレオ選択的構築法を開発した。*C,O*-キレート型ゲルミルエノラートとアルデヒドのアルドール反応は高い立体選択性で進行し、3つの立体中心を有するゲルマサイクル化合物を与えた。さらに、このゲルマサイクル化合物は、4つの立体中心を有するトリオールの前駆体として作用した。2価ゲルマニウムの還元力と*C,O*-キレート型ゲルミルエノラートの剛直な環状構造が、高度な立体選択性の制御に有効であることを見出した。

第三章では、ゲルマサイクルからの2価ゲルマニウムの脱離を鍵とするα，β-不飽和ケトンのα位アルケニル化反応を開発した。α位にアルケニル基を有するα，β-不飽和ケトンは、多置換芳香族化合物の前駆体である。しかし、α，β-不飽和ケトンのα位アルケニル化は一般的に多段階を必要とする。第二章で得られたアルドール付加型の有機ゲルマニウム化合物は、アンモニウム塩存在下でα-アルケニルα，β-不飽和ケトンへ変換可能であった。機構研究の結果から、本反応は2価ゲルマニウムの再生を伴って進行することが判明した。ゲルマサイクル化合物を中間体として用いることで、α，β-不飽和ケトンのα位アルケニル化反応を開発した。

第四章では、2価ゲルマニウムとハロゲン化アリル化合物から発生するアリルゲルマニウム化合物の構造と反応性の解明を行った。14族アリル金属求核剤はその構造によって多彩な反応性を示すため、配位構造と反応性の相関の解明は重要である。本研究では、高配位種を含むアリルゲルマニウムの構造と、その反応性を明らかにした。様々な配位構造を有するアリルゲルマニウムを利用し、金属中心の配位構造の変化が反応性に与える影響を評価した。結果として、高配位アリルゲルマニウムが高い反応性を有することが判明し、中間体および遷移状態の構造に関して論じた。

以上、本研究では、2価ゲルマニウムの還元力と4価ゲルマニウムの配位構造の柔軟性を利用し、様々な有機ゲルマニウム化合物の性質を解明した。他の元素では困難であった14族有機金属求核剤の構造解明にゲルマニウムを用いることで成功し、反応性と構造の相関を評価した。また、ゲルマニウム化合物の新たな反応性を見出し、ゲルマニウム塩を用いた様々な多官能性化合物の合成法を開発した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　南　陽平　）			
論文審査担当者		(職)	氏　名
	主 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	芝田　育也
	副 査	教授	家　裕隆
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	木田　敏之
	副 査	教授	松﨑　典弥
	副 査	教授	正岡　重行
	副 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	鳶巣　守

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、2 価ゲルマニウムから還元的に発生する有機ゲルマニウム求核剤の性質の解明と応用範囲の拡大を行っている。安定に様々な配位構造を形成可能である有機ゲルマニウム化合物を利用し、高配位金属中心を含む反応中間体の構造決定および、新規有機合成反応の開発を達成している。

第一章では、α-ブロモケトンから還元的に発生するゲルミルエノラートの構造と互変異性挙動の解明を行っている。ゲルミルエノラートのケトーエノール互変異性が遅く進行することを見出し、速度論解析から異性化の機構を解明している。また、高配位エノラートを含むゲルミルエノラートの構造を X 線結晶構造解析から明らかにしている。

第二章では、2 価ゲルマニウムとα,β-不飽和ケトンから還元的に発生するキレート型ゲルマニウム求核剤を用いた、4 つの立体中心のジアステレオ選択的構築法を開発について述べている。キレート型ゲルマニウム求核剤とアルデヒドのアルドール反応と続く変換により、4 つの立体中心を有するトリオールをジアステレオ選択的に合成可能であることを見出している。2 価ゲルマニウムによる還元によって発生したキレート型ゲルマニウム求核剤の環状構造が、複数の立体中心の制御に効果的であることを明らかにしている。

第三章では、2 価ゲルマニウムの脱離を鍵とするα,β-不飽和ケトンのα位アルケニル化反応の開発について議論している。第二章で得られたアルドール付加型の有機ゲルマニウム化合物は、アンモニウム塩存在下でα-アルケニルα,β-不飽和ケトンの前駆体として作用することを明らかにした。反応中間体の構造を明らかにしており、本反応は 2 価ゲルマニウムの再生を伴う、興味深い機構で進行することが解明されている。さらに、本手法で合成した生成物は多置換複素環合成へ応用可能であることが示されている。

第四章では、2 価ゲルマニウムとハロゲン化アリル化合物から発生するアリルゲルマニウム化合物の構造と反応性の解明について述べられている。4 配位から 6 配位の金属中心を有するアリルゲルマニウムを合成し、高配位金属中心を含むアリルゲルマニウム化合物の構造決定と、金属中心の配位構造の変化が反応性に与える影響の評価を行っている。アリルゲルマニウムの金属中心の高配位化が、求核性の向上につながることを明らかにし、中間体および遷移状態の構造に関して議論を行っている。

以上のように、2 価ゲルマニウムの還元力と 4 価ゲルマニウムの配位構造の柔軟性を利用し、様々な有機ゲルマニウム化合物の性質を解明している。他の元素では困難であった 14 族有機金属求核剤の構造解明に、ゲルマニウムを用いることで成功し、反応性と構造の相関を評価している。また、ゲルマニウム化合物に特有の新たな有機合成反応を見出し、ゲルマニウム塩を用いた様々な多官能性化合物の合成法を開発している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。