

氏名	叶 焯
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第2187号
学位授与の日付	平成13年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Development of New Organic Reactions Using Halogenated Compounds (ハロゲン化合物を用いる新規な有機反応の開発)
論文審査委員	教授 坪井貞夫 教授 山下祐彦 教授 宇根山健治

### 学位論文内容の要旨

有機ハロゲン化合物は、人体や環境に対して有害なものが多いが、その反面多様な反応性を有するため有機合成化学における重要な化合物の一つとなっている。本研究は有機ハロゲン化合物であるジクロロメタン及び臭化2-アルケニルを用いた2つの新規な有機反応の開発に関するものである。

Part I では、1,5-ジクロロトリシクロ「5.1.0.0<sup>3,5</sup>」オクタン-2,6-ジオン誘導体 (2) の新規合成反応に関する研究である。3員環2つと6員環が連結する複雑な構造の高歪化合物 (2) を1,1-ジクロロ-3-アルケン-2-オン (3) の塩基処理、又は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステル (1) とリチオジクロロメタンとの反応により、1段階で収率よく合成した。この反応は生成した陰イオン中間体の同一分子間での共役付加、引き続いての3員環形成反応が連続して起こるメカニズムによって説明された。この連続同一分子間共役付加-3員環形成反応はこれまでにどこにも報告されていない。まったく新規な有機反応である。この反応は陰イオン中間体の共役付加の他に、カルベンの付加反応によっても説明できるが、化学反応と中間体の分子軌道計算によって、カルベンの付加反応ではないことが証明された。次に、トリシクロ化合物2を水素化リチウムアルミニウムで還元すると、三つのジオール体が得られた。このアセチル化合物のNMR測定 (<sup>1</sup>H NOESY) と分子軌道計算によって、そのジオールの立体配置を決めた。還元されたジオール化合物を48% HBr で処理すると、ジオール中の一つの三員環が開裂したジシクロ化合物が得られた。

Part II は、二重結合が3つ連続するトリエン化合物の新規合成反応に関する研究である。臭化2-アルケニルをトリフェニルホスフィンと反応させて得られるホスホニウム塩をブチルリチウム存在下に反応させると、ホスホニウム塩と生成したホスホランとが縮合し、共役トリエン化合物が一挙に得られる新反応を開発した。

## 論文審査結果の要旨

有機ハロゲン化合物は、人体や環境に対して有害なものが多いが、その反面多様な反応性を有するため有機合成化学においては重要な化合物である。本論文では、有機ハロゲン化合物であるジクロロメタン及び臭化2-アルケニルを用いた2つの新規な有機反応を開発している。

Part Iは、1,5-ジクロロトリシクロ[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]オクタン-2,6-ジオン誘導体(1)の新規合成反応に関する研究である。3員環2つと6員環が連結する複雑な構造の高歪化合物(1)を1,1-ジクロロ-3-アルケン-2-オンの塩基処理、又は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステルとリチオジクロロメタンとの反応により、1段階で収率よく合成した。この反応は生成した陰イオン中間体の同一分子間での共役付加、引き続いての3員環形成反応が連続して起こるメカニズムによって説明された。この連続同一分子間共役付加-3員環形成反応は、これまでにどこにも報告されていない、まったく新規な有機反応である。この反応は陰イオン中間体の共役付加の他に、カルベンの付加反応によっても説明できるが、化学反応と中間体の分子軌道計算によって、カルベンの付加反応ではないことを証明している。

Part IIは、二重結合が3つ連続するトリエン化合物の新規合成反応に関する研究である。臭化2-アルケニルをトリフェニルホスフィンと反応させて得られるホスホニウム塩をブチルリチウム存在下に反応させると、ホスホニウム塩と生成したホスホランとが縮合し、共役トリエン化合物が一举に得られる新反応を開発している。共役トリエン構造をもつ化合物は昆虫フェロモンなどの生理活性物質のなかにも存在しており、それらの合成に本反応が応用できると思われる。これらの成果は学術的に寄与するところ大であり、本論文は博士の学位論文に値するものと認められる。