

氏名	宮 田 一 義		
学位の種類	学 術 博 士		
学位授与番号	博甲第 738 号		
学位授与の日付	平成元年 3月 28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5条第1項該当)		
学位論文題目	Studies on Organosilicon Compounds Assisted Selective Organic Synthesis 有機ケイ素化合物を活用する高選択的有機合成に関する研究		
論文審査委員	教授 鳥居 滋	教授 宇高正徳	教授 宇根山健治
	教授 森分俊夫	教授 中島利勝	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

有機ケイ素化合物を用いる有機合成は、近年著しく進歩し、種々の有機ケイ素反応剤が開発され、それらを用いる興味ある反応が数多く報告されている。著者は、反応剤として入手容易な Me_3SiCl と NaI に注目し、これを用いた新規合成反応を確立した。また、その反応を用いて有用な化合物の効率的合成に成功した。

Me_3SiCl - NaI 反応剤を用いたテトラヒドロ-4-ピロン類の選択的環開裂によりモノビニルケトン、ジビニルケトンを得、また同ピロンの開環と Nazarov 型環化から成る一工程の反応により、シクロペンテノン誘導体をそれぞれ望みどおり合成する手法を開発し、天然物合成に活用することに成功した。

共役エノン類の炭素-炭素二重結合の選択的還元、共役ジエン酸のラクトン化などに成功した。

ベンズアルデヒドと活性メチレン化合物とのアルドール縮合及びその還元反応から成る新規合成反応を開発した。

さらに、ベンジル位の水酸基、トリメチルシロキシ基の新規還元的脱離反応を開発し、抗炎症剤として著効を示す α -アリーールアルカン酸誘導体の合成に活用した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機ケイ素化合物を用いる有機合成反応は近年著しく進歩し、種々の有機ケイ素反応

剤が開発され、それらを用いる興味ある反応が数多く報告されているが、有機化合物の高選択的合成という観点からさらに新しい展開が望まれている。

著者は、 $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{NaI}$ 反応剤に注目し、その特性を活用した新しい有機合成反応の開発と応用に関する研究を行ない意義深い成果を収めている。業績の要点を列挙すると次のようになる。

- (1) $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{NaI}$ 反応剤を用いたテトラヒドロ-4-ピロン類の選択的開環反応を見出し、新規な α -モノビニルケトンと α, α' -ジビニルケトンの選択的合成法を確立した。
- (2) 同反応剤を用いることにより、テトラヒドロ-4-ピロンからナザロフ型反応を経て一工程でシクロペンテン誘導体を合成することに成功した。
- (3) $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{NaI}-\text{H}_2\text{O}$ の系を用いることにより、温和な条件下での α, β -不飽和カルボニル化合物の炭素-炭素二重結合の選択的還元の方法を開発した。
- (4) 活性メチレン化合物と芳香族アルデヒドとの還元的交叉アルドール反応が $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{NaI}-\text{MeCN}$ 反応剤により効率よく進行することを見出した。また、イソブチルアルデヒドとの反応によりジヒドロフランが、一工程で得られることも明らかにした。
- (5) 同反応剤を用いたベンジル位の水酸基の脱酸素化反応の簡便かつ選択的な新手法を開発し、それを応用してセスキテルペン類や抗炎症剤として実用されている α -アリアルカン酸の有用な合成法を確立した。

本論文の研究は、 $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{NaI}$ 反応剤を用いて、高度に選択的かつ汎用性のある有機合成反応を開拓したものであり、その反応を応用して様々な有用化合物の合成にも成功しており、学術的に寄与するところが大きく、実用性も併せもっている。よって本論文を学術博士の学位論文として価値あるものと認める。