



Title	炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応の発見 : メリーゴーランド反応への展開 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	坂東, 正佳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第13964号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77913
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masayoshi_BANDO_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（薬科学） 氏 名 坂東 正佳

審査担当者	主 査	特任教授	高橋 保
	副 査	教 授	佐藤 美洋
	副 査	教 授	松永 茂樹
	副 査	准教授	大西 英博

学 位 論 文 題 名

炭素原子が有機分子内を連続して移動する反応の発見
ーメリーゴーランド反応への展開ー

博士学位論文審査等の結果について（報告）

本論文は「炭素原子が有機分子内を連続して移動する」という新しい化学について、その原理及び炭素の移動先を左右する因子を明らかにすることを目的としたものである。

第一章では、炭素原子が有機分子内を移動する原理とその検証実験について述べられている。高橋らはこれまでに、チタン上にあるジヒドロインデン分子において 5 員環と 6 員環の架橋部にある 2 炭素が、6 員環の部分を移動していく反応を見出してきた。本研究で著者は、この炭素が移動していく反応をどのように理解し説明するのが適切なのかを考えており、炭素が移動する仕組みとして平衡系を用いた 2 つの原理を提案した。そして、この原理に基づいて炭素原子が移動しているのかどうかを確かめるため、それを実際に使って炭素原子を新しい地点に移動させることができるかどうか実験による検証を行っている。得られた実験結果は提案した原理を支持するものであり、生成物の構造は全て同位体実験や単結晶 X 線構造解析等により決定されている。このように著者は、ジヒドロインデン分子内を 6 員環の回転に伴って 2 炭素が移動する「メリーゴーランド反応」へと展開して原理の検証を行うことにより、「炭素の位置が異なる化合物が平衡にある場合、それを利用することで炭素原子が有機分子内を連続して移動する」という新しい現象が起きることを明らかにした。有機化学の分野において昨今新しい概念を提案することが難しくなっている中で、「炭素原子が有機分子内を移動する」という新しい化学を展開し、その原理を明らかにした本研究の意義は大きい。

第二章と第三章では、これまで確認されていなかった炭素原子が出発地点にあるチタン錯体の単離・構造解析について述べられている。著者は二つの方法で目的とする錯体の合成を達成している。第二章では錯体の持つ側環の大きさが反応障壁の高さを変え、目的の錯体を与えることが示されている。第三章では置換基の元素の種類と炭素の移動先との関係が調べられ、目的とする錯体を与える新たな置換基が見出されている。生成物の構造はここでも単結晶 X 線構造解析により決定されており、置換基の種類とその位置が炭素の移動先に与える影響が詳細に議論されている。得られた知見は、置換基によって越えられない障壁を設けることが炭素の移動先を変える上で有効な手段となることを示唆するもので、炭素の行き先を望みの位置にコントロールするための足がかりとなる重要なものである。

第四章と第五章では、上述の研究とは異なる内容で著者が新たに見出したチタンに特異な反応について述べられている。第四章ではチタン上での Cp 環とジェン部位のカップリングによるスピロ骨格の構築について述べられている。チタナシクロペンタジェンにおける Cp 環とジェン部位のカップリング反応は、一部の

例外を除いて、上述のように 5 員環と 6 員環が縮合したジヒドロインデン骨格を与える。ジエン部分が Cp 環の隣接する 2 つの炭素との間に炭素-炭素結合を生成し、5 員環と 6 員環が縮合した骨格が構築される。本研究で著者は、ジエン部位が Cp 環の 1 つの炭素との間に炭素-炭素結合を形成する新しい反応を見出した。チタナシクロペンタジエンに三塩化ビスマスを作用させると、5 員環と 5 員環が一つの炭素で結合したスピロ化合物が得られることを明らかにした。生成物の構造はここでも単結晶 X 線構造解析により確認されている。構築される骨格に違いが生じた理由が適切に議論されており、また同族のアナログであるジルコナシクロペンタジエンと塩化ビスマスの反応との相違点も示されている。

第五章では、スタニル基とアルキル基を持つ非対称アルキンの位置選択的二量化反応について述べられている。非対称なアルキン 2 分子からメタラシクロペンタジエンを合成すると、いくつかの例外を除いて、置換基の位置が異なるメタラサイクルの混合物($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$)が得られる。本研究で著者は、スタニル基とアルキル基を持つ非対称アルキンの二量化反応がチタンとジルコニウムで位置選択性に違いがあることを見出した。チタノセンジブチルを用いると非対称なチタナシクロペンタジエン(スタニル基に関して $\alpha\beta$ 異性体)が高い位置選択性で得られるのに対し、ジルコノセンジブチルを用いると対称なジルコナシクロペンタジエン(スタニル基に関して $\alpha\alpha$ 異性体)が高い選択性で得られることを明らかにした。

以上のように、著者は他の同族元素には見られないチタンに特異な現象や反応を見出し、また「炭素原子が有機分子内を連続して移動する」という新しい化学を展開することに成功した。よって著者は、北海道大学博士(薬科学)の学位を授与される資格あるものと認める。