HOKKAIDO UNIVERSITY

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［全文の要約］
Author(s)	坂東, 正佳
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。【担当：薬学部図書室】 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/77914
Type	doctoral thesis
File Information	Masayoshi_BANDO_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（薬科学）　　氏　名　　坂　東　正　佳

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
－メリーゴーランド反応への展開－

本研究では Cp 環を配位子に持つチタナシクロペンタジエンの新たな反応性を探索し、他の同族元素のアナログには見られない特異な現象や反応を見出すことに成功した。本論文は序章、第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章の 6 つの章から成り立っており、それぞれの各章の内容は下記のようになっている。

序章　これまでの研究の背景と、本研究のポイントをまとめた章である。
第 1 章　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－
第 2 章　炭素原子が出発地点にある錯体の単離・構造解析
第 3 章　錯体に用いる置換基と炭素の移動先との関係に関する研究
第 4 章　チタン上での Cp 環とジエン部位のカップリングによるスピロ骨格の構築
第 5 章　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の開発
　－非対称なチタナシクロペンタジエンと対称なジルコナシクロペンタジエンの合成－

本学位論文では、表題にある「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関する研究について中心に述べている。

第 1 章

当研究室は、チタン上にあるジヒドロインデニル分子において 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。炭素が移動したことは、5 員環の炭素を ^{13}C で標識し反応を追跡することにより確認されている。本研究では、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、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本当に炭素が移動しているのかどうかを確認するため、それを実際に使って炭素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た。その結果、2 炭素が出発地点から最も離れた位置に一度移動し、最終的に元の位置に戻る反応を見出し、提案した原理を支持する結果が得られた。このようにジヒドロインデニル分子内を 6 員環の回転に伴い 2 炭素が一周移動するメリーゴーランド反応へと展開することにより、全ての関連錯体が平衡にあり、この平衡を利用して炭素原子が有機分子内を連続して移動しているということを見出すことができた。

第 2 章

炭素原子が出発地点にあるジヒドロインデニルチタン錯体は、本反応の起点となる重要な化合物であるにもかかわらず、これまで単離や NMR での確認がなされていなかった。目的の錯体を単離する方法には、(1)全ての関連錯体の中で目的の錯体を最安定な化合物にする、(2)次の錯体に変換されないよう反応障壁を高くする、という 2 つの方法が考えられたが、

各錯体の置換基の配置を比較すると(1)の方法で目的の錯体を単離することは難しいことが予想された。そこで本研究では、(2)の方針のもと錯体の持つ側鎖により炭素の移動先に変化が見られるかどうか検討を行ったところ、目的とする錯体を与える反応を見出し、その単離・構造解析に成功した。

第 3 章
これまでチタン錯体の置換基には、アルキル基とシリル基しか用いられていなかった。本研究では、置換基の元素を変えて炭素の移動先を調べたところ、新規の錯体を単離することに成功した。錯体の分子構造は、チタンを外して取り出した有機分子を誘導体化し、得られた化合物を X 線で結晶構造解析することにより確認した。これによって、置換基の種類と炭素の移動先との関係を明らかにすることができた。

第 4 章
チタナシクロペンタジエンにおける Cp 環とジエン部位のカップリング反応は、一部の例外を除き、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。本研究では、チタナシクロペンタジエンと金属ハロゲン化物との反応を調べる中で、ジエン部分が 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が明らかになった。これは、ジルコナシクロペンタジエンと三塩化ビスマスの反応からビスモールが得られるのとは対照的である。

第 5 章
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(αα, αβ, ββ)が得られる。本研究で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αβ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αα異性体)が高い選択性で得られることがわかった。