

【審査結果の要旨】

本論文は、カルボニル基が直結した芳香環と有機金属種（特に有機リチウム種）との反応における、1,2 付加および 1,4 付加の選択性の制御と選択性発現のメカニズムについて精査したものである。

第一章では芳香環に直結したカルボニル基を持つ化合物に対する求核剤の反応について概観し、特に脱芳香化を伴う反応について詳細に文献を調べている。その結果多くの脱芳香化反応は、カルボニル基と求核剤が直接反応しないように、カルボニル基周辺に大きな立体障害を導入した基質を用いて実験を行っていること、またその際の反応機構が極性反応と一電子移動反応に大別できること、求核剤の会合度、溶媒和等によって影響を受けることなど、これから研究する周辺の反応について俯瞰している。ついで、所属する研究室で見出された求核的脱芳香化反応について述べたのち、今回、研究とする偶然見出されたベンゾキサントンと有機リチウムの脱芳香化を伴う反応の経緯を述べている。

第二章では、ベンゾキサントンと有機リチウムの求核的脱芳香化反応について、反応溶媒、温度、基質濃度、反応基質、有機金属種、添加剤等をスクリーニングし、脱芳香化反応の主要因を突き止めようとした。その結果、特定の要因が主として働き、1,2 付加と、1,4 付加を制御しているわけではなく、いくつかの要因が複雑に連携しあって、位置選択性が決まることを見出している。とくに、反応溶媒がトルエンの場合には 1,2 付加、THF の場合には 1,4 付加、2-Me-THF の場合には 1,2 付加が優先する興味深い現象を見出している。

溶媒による位置選択性のちがいについて、計算化学を用いて説明している。その結果、トルエンと THF の結果の違いは、誘電率を加味した遷移状態を求めることで説明が可能であり、THF と 2-Me-THF の違いは、基底状態における基質のカルボニル基と溶媒の酸素原子の間の相互作用を考慮することで、説明が可能であることを示している。

第三章では、より広い基質に対して求核的脱芳香化反応を適用すべく、ラクトンが縮環したナフタレンを用いて、反応を検討している。その結果、ナフタレン環に 5～7 員環でラクトン縮環した化合物に対して、求核的脱芳香化反応が進行することを見出した。とくに *n*-ブチルリチウムを用いた際には 1,2 付加が、*sec*-ブチルリチウムを用いた際には脱芳香化を伴う 1,4 付加反応が進行することを見出した。次に反応の位置選択性が何によって制御されるかを精査した。その結果、ラジカル捕捉剤を用いた巧みな実験により、*n*-ブチルリチウムを用いた場合には極性反応、*sec*-ブチルリチウムを用いた場合には一電子移動を主とする反応が進行する事を見出した。

第四章は全体を通じての求核的脱芳香化反応研究の結論を簡潔に述べている。

以上、本論文はカルボニル基が直結する芳香環と有機金属種との反応において、求核的脱芳香化反応について研究を深め、特に位置選択性については、理論計算等

を用いて説明した。さらに本反応を応用し、通常、合成困難な化合物を短工程で合成し、その有用性を示した。以上より、本論文は価値あるものであり、博士論文の要件を満たすと評価する。

6 最終試験の結果の要旨

本論文の内容は、令和3年2月22日午後1時30分より、稲盛記念会館104室において公開の博士学位論文発表会で発表された。口頭発表後、質疑応答が行われた。溶媒の違いによる選択性の逆転がそもそも何によっておこるのか、ラジカル捕捉剤を用いた際の反応機構の詳細、見出した反応の有用性、今後の課題など、多岐にわたる内容であったが、それぞれ適切に回答した。以上を踏まえ、最終試験の結果は、審査委員全員一致で合格とした。

以上