

## 【審査結果の要旨】

本論文は、ニトリルオキシドを 1,3-双極子、アルケンを親双極子として用いる環化付加反応に関する研究である。

第一章では 1,3-双極子とアルケンの[2+3]環化付加反応について概観し、その有用性および適用限界について、過去の文献を調べている。1,3-双極子のニトリルオキシドの置換基は炭化水素に限られることが多く、とくにカルボニル基が直結する場合には反応性が低下する問題を本質的に抱えていることを指摘している。また、位置選択性や多置換アルケンとの反応性の低さなどの課題を挙げている。

第二章では、上記問題点を解決すべく展開された他の研究者による事例をまとめ、数少ない先行例のなかから、ニトリルオキシドにカルボニル基が直結する基質での位置選択的反応を紹介している。面選択性の制御については金属試薬を用いた先行例を列挙している。次いで、著者の着想について述べている。著者はカルボニル基をオキシム基へと変換することで HOMO の低下を抑制し反応性の向上を提案している。またオキシム酸素を利用してその先に親双極子であるアルケンを導入し、分子内反応へ展開する利点などを考案している。

第三章では、第二章で着想したカルボニル基をオキシム基へと変換したニトリルオキシドを用いて、アルケンを親双極子とした分子間[2+3]環化付加反応を検討した。その結果、当初の目論見通り、カルボニル基を持つ基質では収率 40%程度であった反応が、オキシム基に変換することで 90%以上へ向上することを見出した。本反応には様々な親双極子が適用可能なことも示した。

第四章はオキシムの酸素原子を足場とし、その先に親双極子を連結して分子内反応へと展開した。分子内反応の利点として、高い位置選択性を実現している。またアルケンの置換様式も検討し、立体的に込み入った四置換アルケンでも反応が円滑に進行することを見出している。

第五章はオキシムの酸素原子と親双極子を連結するリンカー部位に不斉中心を導入し、面選択的な[2+3]環化付加反応に展開した。オキシムの酸素原子と親双極子のアルケンを直接メチレンリンカーで連結する方法に加え、ケイ素を介してそれらを連結させることで、高い面選択性を達成した。

第六章では第三章から第五章までで合成した[2 + 3]環化付加反応生成物を出発物質として用い、多くの官能基をもつ化合物へと変換する方法について検討した。ベックマン転位や、オキシム基のカルボニル基への変換が可能であることを見出した。

以上、本論文はニトリルオキシドを用いた[2+3]環化付加反応において、従来から問題となっていたカルボニル基が直結するニトリルオキシドの反応性の低下をオキシム基へと変換することで回避し、さらにオキシムの酸素を親双極子を連結する足場として利用し、分子内反応へと展開した。分子内反応へと展開することで、位置選

択性、面選択性の向上を達成した。以上、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4年8月22日12時50分より、稲盛記念会館106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。副生成物の同定の妥当性、カルボニルとオキシムの反応性の違い、オキシムを用いることの利点、面選択性の起源、見出した反応の有用性、今回見出した反応が今後どのように化学の分野に貢献するのかなど、多岐にわたる内容であったが、概ね適切に回答した。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