



| | |
|--------------|---|
| Title | Mechanistic Study on Acid-Catalyzed Novel Rearrangement of Homobenzoquinone Epoxide |
| Author(s) | 淺原, 時泰 |
| Citation | 大阪大学, 2009, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/1339 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | |
|------------|--|
| 氏 名 | あさ 浅 原 時 泰 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 第 23781 号 |
| 学位授与年月日 | 平成22年3月23日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻 |
| 学位論文名 | Mechanistic Study on Acid-Catalyzed Novel Rearrangement of Homobenzoquinone Epoxide (ホモベンゾキノンエポキシドの新規酸触媒骨格転位反応における機構論的研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 大島 巧 (副査) 教授 平尾 俊一 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 桑畠 進 教授 井上 豪 教授 町田 憲一 教授 安藤 陽一 |

論文内容の要旨

本論文は、小員環縮環型キノン誘導体の反応性に関する研究であり、ホモベンゾキノンエポキシドの酸触媒転位反応、シクロブタン縮環キノンの光反応において、基礎化学的な研究を行ったものである。内容は緒言、本論4章、および総括から構成されている。

緒言では、キノン誘導体、エポキシド化合物、小員環縮環化合物らの合成および反応における背景について述べた。そこでは、これらの化合物が合成上重要なビルディングブロックであること、それらを組み合わせた化合物において興味深い反応性が期待できること、新規骨格形成を可能とするこれらの化合物の酸触媒骨格転位反応において基礎化学的研究が乏しいことを示した。

第1章では、キノン骨格に三員環、およびオキシラン環を縮環したホモベンゾキノンエポキシドの酸触媒骨格転位反応について述べた。これらの反応により、エポキシドの開環とアリール基の渡環を経て三環系ジケトアルコールが得られることを明らかにした。また、コンフォメーション効果、速度溶媒効果からこの転位反応において遠隔π-アリール基が隣接基関与していることを明らかにした。

第2章では、ホモベンゾキノンエポキシドの酸触媒骨格転位反応におけるアリール基上の速度置換基効果について述べた。その結果から、アリール基のイプソ位とオルト位のp-軌道が、同時に空の反結合性Walsh軌道に関与した π^2 タイプの遷移状態を経ていることを示した。また、シクロブタン環縮環ホモベンゾキノンにおける酸触媒転位反応の速度置換基効果との比較により、エポキシドの反結合性Walsh軌道が、内側に曲がった三員環構造を有していることを実験的に初めて証明した。

第3章では、1、2章で述べた反応における生成物の更なる転位反応、および四員環縮環キノンエポキシドの酸触媒骨格転位反応について述べた。キノン骨格上のメチル基の置換パターンやアリール基上の置換基により、シクロブロパン環の開裂、キノン環の拡大、縮小といった更なる反応が進行し、新規な多環骨格を構築することを見出した。またシクロブタン環縮環キノンエポキシドではシクロブタン環の開裂が容易に進行することを示した。

第4章では、シクロブタン環縮環キノンの特異な分子内[2+2]光付加環化反応について述べた。キノン骨格二重結合とアリール基が分子内[2+2]付加環化することで得られる生成物は二つのシクロブタン環が対角的に結合した特異な構造を有していること、この反応が光定常状態を有する平衡反応であること、キノン骨格上メチル基の置換パターン、およびアリール基上置換基により定常状態の比が大きく異なることを見出した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、小員環縮環型キノン誘導体の化学の発展に貢献した点について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、小員環縮環型キノン誘導体の反応性に関する研究であり、ホモベンゾキノンエポキシドの酸触媒転位反応、シクロブタン環縮環キノンの光反応において、基礎化学的な研究を行ったものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1) キノン骨格にシクロブロパン環、エポキシドを導入したホモベンゾキノンエポキシドの酸触媒骨格転位反応を行い、エポキシドの開環とアリール基の渡環を経た三環系ジケトアルコールが定量的に得られることを明らかにしている。また、速度溶媒効果、コンフォーメーション効果から遠隔のアリール基がエポキシドの開環に関与していることを見出している。

(2) ホモベンゾキノンエポキシドの酸触媒反応におけるアリール基上速度置換基効果を調べ、アリール基の関与がイプソ位炭素、オルト位炭素が同時に関与した π^2 タイプであることを見出している。更に、シクロブタン環ホモベンゾキノンにおける速度置換基効果との比較から、エポキシドの反結合性Walsh軌道の構造を実験的に初めて証明している。

(3) 三環系ジケトアルコールの更なる転位反応、および四員環縮環キノンエポキシドの酸触媒骨格転位反応について検討し、キノン骨格上のメチル基の置換パターンやアリール基上の置換基により、シクロブロパン環の開裂、キノン環の拡大、縮小といった更なる反応が進行し、新規な多環骨格を構築することを見出している。またシクロブタン環縮環キノンエポキシドではシクロブタン環の開裂が容易に進行することを明らかにしている。

(4) シクロブタン環縮環キノンの特異な分子内[2+2]光付加環化反応について検討し、キノン骨格二重結合とアリール基が分子内[2+2]付加環化することで得られる生成物が二つのシクロブタン環が対角的に結合した特異な構造を有していること、この反応が光定常状態を有する平衡反応であること、キノン骨格上メチル基の置換パターン、およびアリール基上置換基により定常状態の比が大きく異なることを見出している。

以上のように、本論文は小員環縮環型キノンの反応に関する基礎化学的な研究であり、エポキシドの酸触媒開環反応における反結合性Walsh軌道の役割、遠隔の隣接基関与における新たな知見が得られている。また、特異な骨格を有するかご状化合物の合成にも成功しており、小員環縮環化合物の化学の発展に貢献するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。