

Title	STUDIES ON THE REACTIVITY OF DIAZOALKANES TOWARD ORGANIC ELECTRON ACCEPTORS
Author(s)	大島, 巧
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/1427
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	^{おお} 大 ^{しま} 島 ^{たけ} 巧
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 8 2 3 号
学位授与の日付	昭和 57 年 11 月 1 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	ジアゾアルカンの有機電子受容体に対する反応性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 永井 利一 教授 田中 敏夫 教授 塩川 二郎 教授 田村 英雄 教授 岡原 光男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ジアゾアルカンの有機電子受容体に対する反応の機構とその合成化学への応用についての研究をまとめたものであり、緒論、本論 6 章および結論からなっている。

緒論では、ジアゾアルカンに関する従来の研究経過を概説するとともに、本研究の目的と意義について述べている。

第 1 章では、各種ジアゾアルカンと *o*-スルホ安息香酸無水物との反応で、ジアゾメタンおよびアリールジアゾメタンは求核付加物ケトサルトンを、ジアリールジアゾメタンは酸触媒分解によるテトラアリールエチレンを与えることを述べ、これらの反応性とジアゾアルカンの立体構造ならびに電子的特性との関連を明らかにしている。

第 2 章では、*m*-および *p*-置換の各種ジアリールジアゾメタンにつき、2,5-ジクロロ-*p*-ベンゾキノンの反応ではポリ(ヒドロキノンベンズヒドリルエーテル)とシクロプロパン化物が得られるが、クロラニルおよび2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノンの反応ではポリエーテルだけが得られることを見出し、動力学的結果と合わせてキノンの置換基、電子受容能の違いに基づく反応性の変化を解明している。

第 3 章では、アリールジアゾメタンはクロラニルとの反応において、スチルベン(シス体優先)とスピロオキセタン(トランス体)を与えることを確認し、その立体化学的結果および溶媒の影響を立体配置-配座の概念で説明できることを明らかにしている。

第 4 章では、ジアリールジアゾメタン類とテトラシアノエチレンの反応からテトラシアノシクロプロパン化物を得、その 2 次反応速度は置換基が電子供与性程大きくなることを述べている。また、反

応速度におよぼす溶媒効果を検討し、溶媒のかさだかさとソフト性を考慮した新しい溶媒塩基性パラメータ、 D_{π} 、を定義し、このパラメータが種々の物理化学変化に適用できることを明らかにしている。

第5章では、ジアゾアルカンとキノン系電子受容体との反応速度溶媒効果の検討から、速度定数の対数が D_{π} パラメータと溶媒極性パラメータ E_T 値の一次結合で相関づけられることを示し、原系の塩基的溶媒和と遷移状態の極性溶媒和が反応速度を支配することを明らかにしている。

第6章では、新規合成法として、ジアゾアルカンとキノン系の反応をアルコールあるいはオリゴエチレングリコール存在下行うことにより、アセタールまたはクラウンエーテルが高収率で得られることを明らかにしている。

結論では、本研究の成果を総括している。

論文の審査結果の要旨

ジアゾアルカンは、プロトン酸により分解しカルベニウムイオン中間体を与えるなど、有機合成上有用な試薬であることが知られているが、有機電子受容体に対する挙動は明らかでない。本論文は、種々のジアゾアルカンと各種キノン類やテトラシアノエチレン等との反応性を系統的に研究し、生成物分布や反応速度におよぼす諸因子を明らかにしてその機構を解明するとともに、合成化学への応用を研究した結果をまとめたもので、主な成果をあげれば次のとおりである。

- (1) キノン類との反応では、 $C=C$ のほかに $C=O$ への反応性があることを確認し、その反応性の差異をキノン類の置換基、電子受容能との関連で明らかにしている。
- (2) ジアゾアルカンの種類による反応の差異については、電子的効果のほかに立体配置と立体配座の効果を考慮せねばならないことを示すとともに、反応の機構を解明している。
- (3) ジフェニルジアゾメタンとテトラシアノエチレンとの反応で、溶媒がテトラシアノエチレンと相互作用を示す点に着目し、従来考慮されていなかった溶媒のかさだかさとソフト性を加味した新しい溶媒塩基性パラメータ、 D_{π} 、を定義し、これが他の電子受容体系での反応速度溶媒効果を表わす上でも有効なことを示している。
- (4) 環状ポリエーテルは特異な物性を示すものとして最近注目されている。その合成法は、従来、Williamson法の改良に基礎をおいているが、本論文では、ジアゾアルカンとキノン系を用いるレドックス反応に基づく新規な合成法を確立し、従来法より容易で且つ高収率で環状ポリエーテルを与えることに成功している。

以上のように、本論文は、ジアゾアルカンの多様な反応性を、置換基、立体特性、溶媒、電子受容能等の諸因子との関連で明らかにして有機化学上有用な知見を与えているほか、新しい溶媒塩基性パラメータの提案、環状ポリエーテルの新合成法の確立等注目に値する成果を示したものであって、基礎有機化学のみならず合成化学の分野でも寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。