

Title	ニトレンおよびその類似中間体の生成とその反応性に関する研究
Author(s)	鳥本, 昇
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2819">https://hdl.handle.net/11094/2819</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	とりのぼる 鳥本昇
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5011 号
学位授与の日付	昭和 55 年 6 月 2 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	ニトレンおよびその類似中間体の生成とその反応性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 永井 利一 (副査) 教授 吉川 彰一 教授 塩川 二郎 教授 田中 敏夫 教授 岡原 光男 教授 田村 英雄

### 論文内容の要旨

本論文は、アジド、イリドおよびハロアミドを光または熱分解し、ニトレン中間体の生成の可否ならびに単結合への挿入反応の機構を考察するとともに、これらの反応の合成面への利用について検討したものであり、緒論、本文 6 章と総括よりなっている。

緒論では、ニトレ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、鎖状ならびに環状エーテル中におけるアジドギ酸エチルの直接光分解および光増感分解で生成するエトキシカルボニルニトレンの C—H 結合への挿入の機構を考察し、O—N イリド機構を提唱している。また、これらニトレン反応では、 $\alpha$  位の C—H 結合に優先的に挿入されることを明らかにしている。

第 2 章では、アルコール中におけるアジドギ酸エチルの光および熱分解において、生成するニトレンの C—H 結合および O—H 結合への挿入の機構について考察し、第 1 章における O—N イリド機構を支持する確証が得られたことを述べている。すなわち、アルコールの O—H 結合に、ニトレンは一重項状態で選択的に挿入されるが、三重項状態では挿入されないことを認めている。

第 3 章では、メタンスルホニルアジドの炭化水素中での光増感分解において、熱分解や直接光分解におけるニトレン反応と同一生成物であるメタンスルホンアミドおよびその N—置換体が得られるが、選択性および立体特異性を検討することによって、この増感分解における挿入は、ニトレン機構をとらず三重項アジドによるラジカル機構で進行することを認めている。

第 4 章では、S, S—ジメチル—N—(エトキシカルボニル)スルフィミドの光分解においては、ニト

レンが生成し、エーテルの $\alpha$ 位C—H結合およびアルコールのO—H結合に挿入され、炭化水素C—H結合に立体特異的に挿入されることを明らかにしている。

第5章では、N, N-ジクロロメタンスルホンアミド、N, N-ジクロロウレタンおよびN-クロロウレタンの銅ならびに塩化銅(I)の存在下での熱分解においては、ニトレン機構をとらず、銅-ラジカル錯体機構で進行することを提唱している。また、これらの反応は、ニトレン反応と比較して各級C—H結合に対する選択性が大きいことを認めている。

第6章では、N-クロロ-N-ソジオウレタンの熱分解においては、銅の存在、非存在にかかわらずニトレンを生成せずに、この反応はラジカル性を強く示す中間体を経て進行することを、選択性ならびに立体特異性の面から明らかにしている。

総括では、本研究の成果を総括し、本論文の結論を述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、ニトレン中間体の生成源として従来主に用いられてきた有機アジドのほかに、イリドおよびハロアミドを用いて、各種の炭化水素およびヘテロ化合物中で熱分解、直接光分解および光増感分解等、条件を変化させて反応を行い、それらの反応性を配向選択性と立体特異性の面から詳細に検討した結果をまとめたもので、以下に要約するような成果を得ている。

- (1) アジドギ酸エチルの直接光分解および光増感分解では、ニトレンが生成するが、一重項状態では、エーテルおよびアルコール中で酸素原子とO—Nイリド中間体を形成して、 $\alpha$ 位C—H結合に優先的に挿入されることを確認している。
- (2) メタンスルホニルアジドの光増感分解では、熱分解や直接光分解におけるニトレン反応よりも大きな配向選択性が得られることを明らかにするとともに、この増感分解はニトレン機構でなく、三重項アジド機構で進行することを新しく提案している。
- (3) アジドの代りにS—Nイリドを用いても一重項ニトレンが生成し、炭化水素C—H結合に立体特異的に挿入されることを明らかにしている。
- (4) ハロアミドの銅触媒分解においては、従来考えられてきたニトレン中間体の生成は認められず、銅-ラジカル錯体を経て進行する機構を新しく提唱している。さらに、このハロアミドの反応を利用すると、アジドの場合よりも、環状エーテルの $\alpha$ 位への官能基の導入、炭化水素の各級C—H結合に対する配向選択性にまさることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、一般にニトレン生成源と考えられてきたアジドのなかには、反応条件を異にして詳細に検討してみると、ニトレン中間体を經由せずに、他のニトレン類似中間体を経て反応が進行する場合があります。また、アジド以外の前駆体を用いて分解を行うと、ニトレンだけでなく、ニトレン類似中間体を生成し、これらのニトレン類似中間体は、いずれもニトレンより反応性にまさることを明らかにしたものである。このように、本研究で得られた知見は、有機反応機構のみならず、

合成化学の分野に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。