

Title	カルボニルイリドの生成と反応：ベンゾピリリウムオレートを中心として
Author(s)	豊田, 二郎
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36392
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

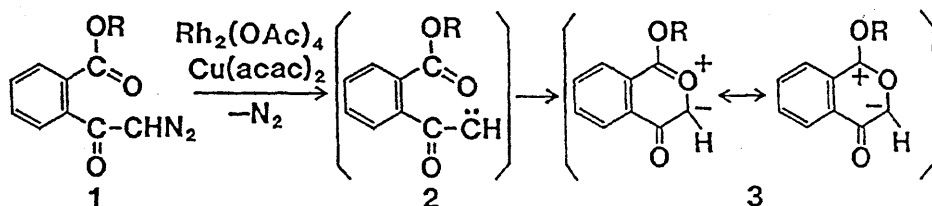
Osaka University

氏名・(本籍)	とよ 豊	だ 田	じ 二	ろう 郎
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8563	号	
学位授与の日付	平成元年3月24日			
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	カルボニリドの生成と反応 —ベンゾピリリウムオレートを中心として—			
論文審査委員	(主査) 教授 乾 利成			
	(副査) 教授 村田 一郎	教授 井畑 敏一		

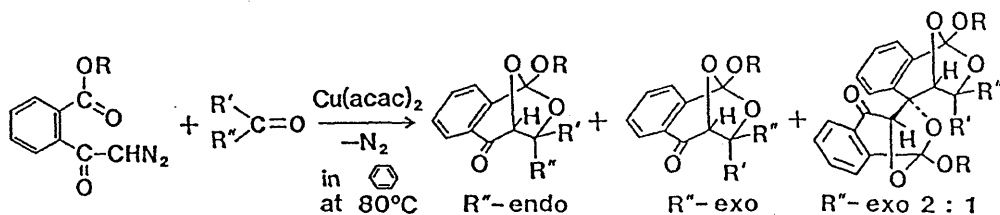
論文内容の要旨

近年、カルボニリドの化学は、反応機構的、あるいは複素環合成の手段として興味もたれ、数多くの研究がなされている。本研究では、カルボニリド源として、カルベンを発生させるジアゾ基とカルボニル基とを同一分子内にもつ *o*-アルコシカルボニル- α -ジアゾアセトフェノン (1) を用いた。

1 は $\text{Cu}(\text{acac})_2$ や $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 触媒分解により、 N_2 を脱離してカルベン (2) が発生する。このカルベンが分子内のエステルカルボニル基を攻撃することにより、1-アルコシ-2-ベンゾピリリウム-4-オレート構造を持つカルボニリド (3) が生成する。このカルボニリドに対して種々の

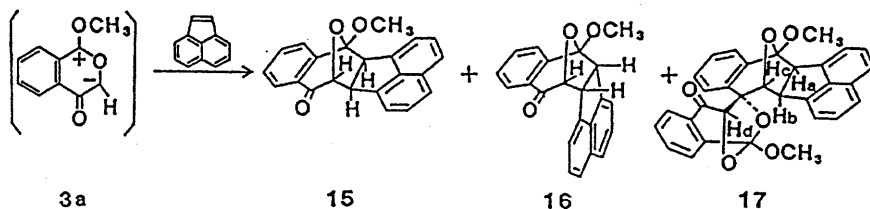


置換基を持つアルデヒド類やケトン類を反応させると、endo-1:1-付加物、exo-1:1-付加物、exo-2:1-付加物が得られる。

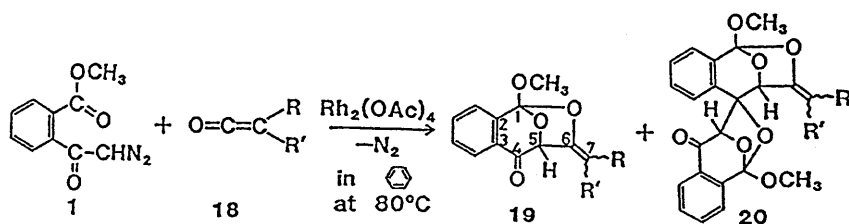


付加反応における配向性とカルボニル化合物の反応性に対する置換基の効果は、分子軌道計算により合理的に説明することができた。またその相対反応速度が原系のフロンティア軌道や、遷移状態構造の活性化エンタルピーと相関関係があることを見いだした。

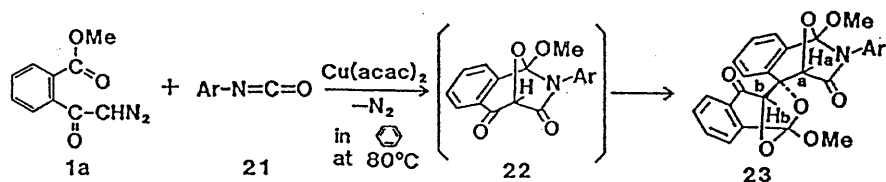
アセナフチレンと3aとの反応で生成したexo-2:1-付加物(17)の構造をX線結晶解析で明らかにした。



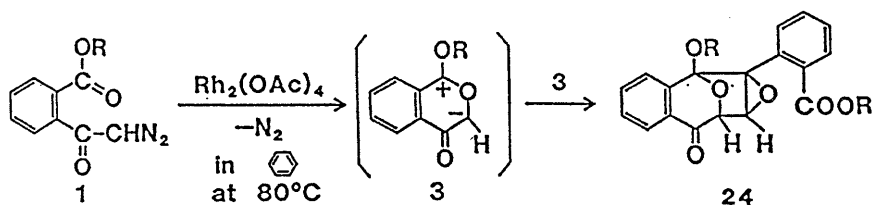
ヘテロクムレン化合物の一つであるケテン類を親双極子剤として用いた場合には、ケテン基(>C=C=O)のC=O部分で反応した1:1-付加物(19)と、2:1-付加物(20)が得られた。



ケテンと等電子的なイソシアナート類を親双極子剤として用いた場合には、イソシアナート基(-N=C=O)のN=C部分で反応した1:1-付加物(22)にもう1分子の3aが付加した2:1-付加物(23)のみが得られた。23についてはX線結晶解析を行った。



なお、反応系内に親双極子剤のまったく存在しない条件下で1の触媒分解を行った場合には、カルボニルイリドの二量体(24)が生成する。この二量体は今までにピリリウムオレート系の二量体として報告されたものとは異なった構造であることをX線結晶解析により明らかにすることができた。



論文の審査結果の要旨

カルボニルイリドは、反応機構的或は複素環合成の手段として非常に興味深い化合物である。

豊田君は、カルボニルイリドを環状構造の一部にもつ2-ベンゾピリリウム-4-オレートに注目し、この化合物に対するカルボニル化合物、ケテンおよびイソシアナートなどのヘテロ原子を含む不飽和化合物の1,3-双極子付加環化反応について研究した。この結果、1:1-付加物を位置選択性の高い生成物として得たが、それと同時に1:1-付加物のカルボニル基にさらにもう1分子のピリリウム・オレートが高い立体選択性をもって付加した2:1-付加物の生成を認めた。また、置換基の電子的性質が付加反応の速度に及ぼす影響についても検討した。

ついで、付加反応における位置選択性や置換基効果などの実験事実を、分子軌道計算によって得た原系のフロンティア軌道や遷移状態構造の活性化エンタルピーの考察から説明を行った。

また、ベンゾピリリウム・オレートは親双極子剤の存在しないときには二量体を生成するが、その構造をX線結晶構造解析によって明らかにし、その生成過程を推定した。

以上のように、豊田君は反応性に富むカルボニル・イリドとしてベンゾピリリウム・オレートを合成し、この化合物とカルボニル化合物などとの1,3-双極子付加反応で得た知見を分子軌道計算の手法を用いて検証し、さらに生成物の立体化学についても詳細な考察を行ったもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。