



Title	STUDIES ON MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS OF SELENIUM CATALYZED CARBONYLATION OF AMINES AND ITS APPLICATION TO CYCLIC TETRAAMINES
Author(s)	Souza, Wladmir Ferraz de
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39770
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	ソウザ グラジミール フェハース デ SOUZA Wladimir Ferraz de
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 4 6 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 8 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用精密化学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS OF SELENIUM CATALYZED CARBONYLATION OF AMINES AND ITS APPLICATION TO CYCLIC TETRAAMINES (アミンのセレン触媒カルボニル化反応の分子軌道法計算と環状テトラアミン類への適用に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 園田 昇 教 授 黒澤 英夫 教 授 田川 精一 教 授 宮田 幹二 教 授 小松 満男 教 授 馬場 章夫 教 授 坂田 祥光 教 授 甲斐 泰 教 授 村井 眞二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、セレン触媒を用いるアミン類のカルボニル化反応の機構を理論化学的手法により明らかにするとともに、本反応を用いて新規環状尿素類を合成し、その立体構造を解明することを目的として行われた研究の成果をまとめたものであり、緒言と本論 2 章、および総括より構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的、ならびに研究成果の概要について述べている。

第 1 章では、一酸化炭素によるアミン類のセレン触媒カルボニル化反応について、非経験的分子軌道法計算により、反応の遷移状態および中間体の構造と活性化エネルギーを求め、本反応の鍵活性種であるセレン化カルボニルの生成過程を明らかにしている。その中で、セレノラートアニオン種と一酸化炭素の直接反応によりセレン化カルボニルを生成する経路が、エネルギー的に妥当なプロセスであることを理論化学的に示している。また、アミンセレニドと一酸化炭素からセレン化カルボニルを生成する反応は、活性化エネルギーをほとんど必要としない発熱過程であることを明らかにしている。

さらに、本反応の中間体から誘導されるセレノールカルバミン酸エステル、ならびにそのセレン原子を酸素、硫黄、またはテルルに置換した同族体について、それらの安定構造と結合回転に伴うエネルギー変化を理論計算により明らかにしている。その結果、これらのカルコゲン原子とカルボニル炭素間の結合回転に関しては、カルボニル酸素とカルコゲン原子上の置換基がエクリップスに配置した構造が安定であること、およびアンチに配置した構造は結合回転における遷移状態であることを明らかにしている。また、カルバミン酸エステル類の場合には、通常のエステルやアミドと異なり、窒素上の置換基と酸素上の置換基間の立体反発が、回転障壁の大きな要因になっていること、および他の同族体と比べて回転エネルギー障壁が高いことを明らかにしている。

第 2 章では、本反応を環状テトラアミン類のカルボニル化に応用し、分子内に 2 つの環状尿素ユニットを有する新規なトリシクロ化合物の合成法を開発している。これらの立体構造を X 線結晶構造解析により決定し、尿素官能基が逆平行に配置していることを明らかにしている。また、生成物の標準生成熱、および環状尿素ユニットの反転エネルギー障壁を半経験的分子軌道法計算により求め、生成物分布は動力学的支配により決定されていることを明らかにしている。さらに、環状尿素ユニットの反転エネルギー障壁がリチウムカチオンの配位により大きく減少することを明らかにし、金属塩存在下では、環状尿素ユニットが反転する可能性のあることを示唆している。

総括では、本研究の成果をまとめるとともに、その意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

セレンはアミン類のカルボニル化反応に極めて高い触媒活性を有しており、その反応機構の解明と合成反応への応用は重要な課題である。本研究は、理論化学的手法によりセレン触媒カルボニル化反応の鍵中間体および遷移状態の構造とエネルギーを明らかにすることにより、本反応の経路を解明するとともに、この反応を環状テトラアミン類のカルボニル化に応用し、新規環状尿素類の合成とその立体構造の解明ならびに結合回転に伴うエネルギーの変化を明らかにすることを目的として行われたものである。主な成果は、以下の通りである。

- (1) セレノラートアニオン種と一酸化炭素との反応により、セレン化カルボニルを生成する経路について非経験的分子軌道法計算を行い、この過程の活性化エネルギーが、約6 kcal/molであることを明らかにするとともに、セレン化カルボニルがアミン類のセレン触媒カルボニル化反応の中間体である可能性が高いことを理論化学的に示している。
- (2) セレン化カルボニルとアミンから、アミンセレニドと一酸化炭素を生成する反応について非経験的分子軌道法計算を行い、アミンがセレン原子を求核攻撃することにより、セレン化カルボニルの分解反応が進行し得ることを明らかにしている。さらに、アミンセレニドと一酸化炭素との反応により、容易にセレン化カルボニルが生成すること、またこの過程は、活性化エネルギーをほとんど必要としない発熱過程であることを明らかにしている。
- (3) セレノールカルバミン酸エステル、およびその酸素、硫黄、テルル同族体について、カルボニル炭素-カルコゲン原子間、およびカルボニル炭素-窒素間単結合の回転に伴うエネルギー変化を非経験的分子軌道法計算により求め、安定構造と回転エネルギー障壁を明らかにしている。その中で、カルバミン酸エステルは、他の同族体に比べて窒素上の置換基と酸素上の置換基間の立体反発が特に大きいことを明らかにしている。
- (4) セレン触媒反応系を用いて、環状テトラアミン類と一酸化炭素から、分子内に2つの環状尿素ユニットを有する新規なトリシクロ化合物を合成し、その立体構造をX線結晶構造解析により決定している。
- (5) 上記トリシクロ化合物の安定構造と標準生成エネルギー、ならびに結合回転に伴うエネルギーの変化を半経験的分子軌道法計算により求め、生成物分布は動力学的支配により決定されていることを示すと同時に、リチウムカチオンの配位により環状尿素ユニットの反転エネルギー障壁が大きく減少することを明らかにしている。

以上のように、本論文は、実験化学的には明らかにすることが困難な、不安定活性種の生成経路を理論化学的手法により解明するとともに、セレン触媒カルボニル化反応を応用することにより新規環状尿素類を合成し、その立体構造を決定している。これらの成果はヘテロ原子化学および有機合成化学の発展に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。