

氏名・(本籍)	岡 田 恵 次
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 613 号
学位授与年月日	昭和54年 3月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体と一重項酸素および二、三の親電子剤との反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 向井利夫 教授 伊東 徹 教授 吉越 昭

## 論 文 目 次

### 第一章 緒 論

### 第二章 7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体と一重項酸素との反応

### 第三章 7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体と有機過酸および二、三の親電子剤との反応

### 第四章 8-イソプロピリデントリシクロ[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]オクタン誘導体と一重項酸素との反応

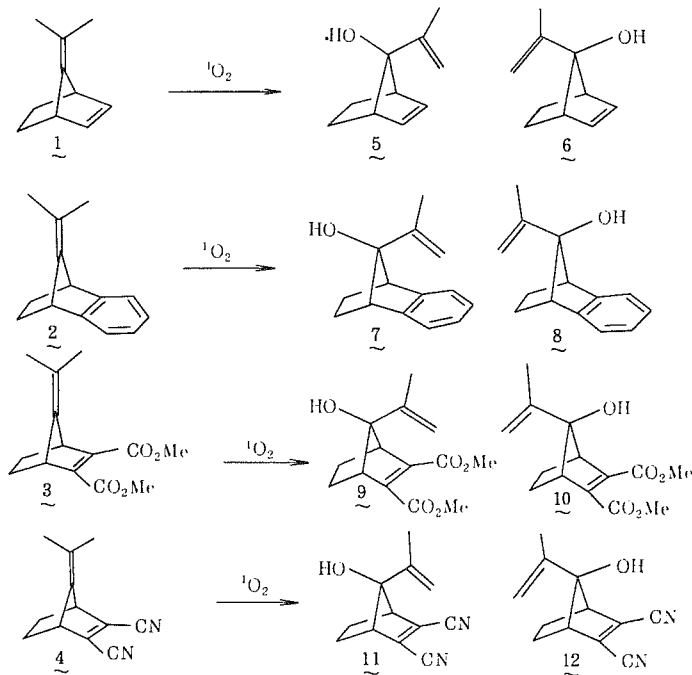
# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

7-アルキリデンノルボルネンは7-ノルボルニルカチオン、アニオン、ラジカル、カルベン等の関連において興味ある化合物であり、7位の二重結合と2位の二重結合の間に空間を經由した相互作用 (through space interaction) が存在することが Heilbronner 等の光電子スペクトル、R. W. Hoffmann 等の  $^{13}\text{C}$ nmr の研究によって確立されている。本論文は光電子スペクトル、 $^{13}\text{C}$ nmr スペクトルから観測されるホモ共役相互作用の現象を化学反応によって確かめようとしたものである。そのためには化学反応は次の二つの条件を満足しなければならない。1) 遷移状態は反応の原系に似ていなければならない。そのためには Hammond の仮説に従って、化学反応は十分に発熱的であることが必要である。2) 試薬は7位の二重結合とのみ反応し、7位の炭素と新たな結合を作ることが必要である。

## 第二章 7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体と一重項酸素との反応

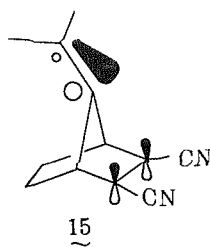
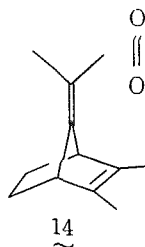
緒論で述べた二つの条件を満足する反応として一重項酸素とアルキル置換二重結合とのエン型の反応を取り上げた。



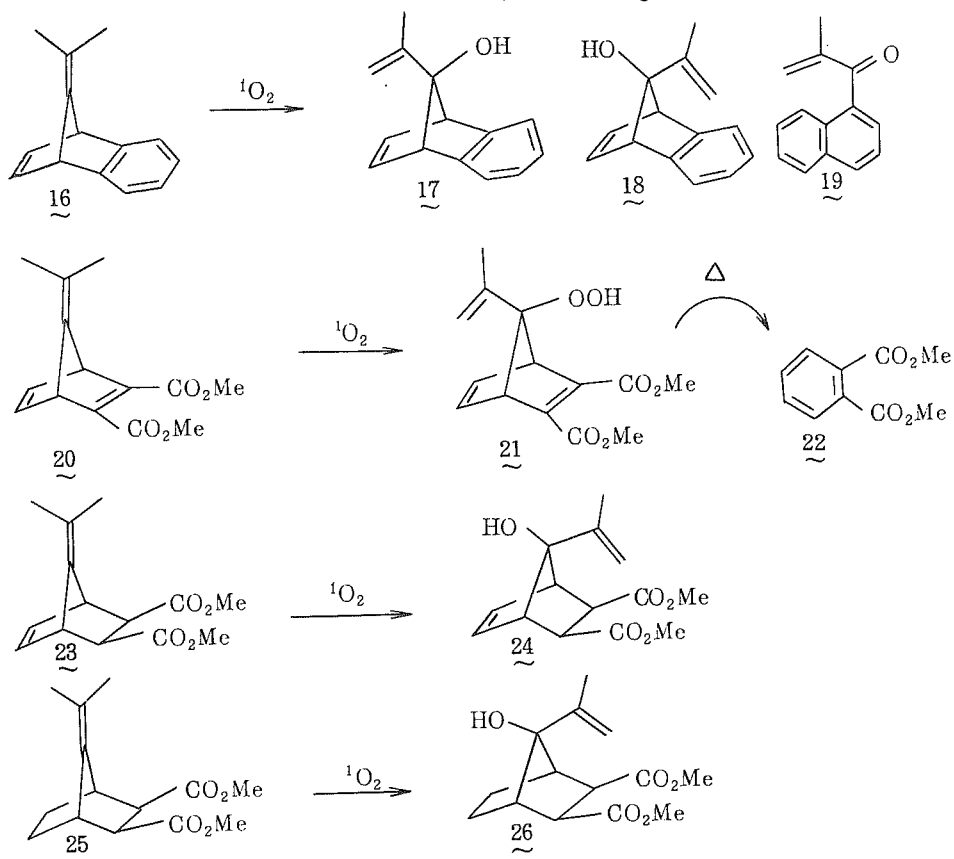
7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体, 1, 2, 3, 4 は一重項酸素と反応し, ジメチルスルフィドで還元後, anti と syn の両アルコール 5 (76%) と 6 (16%), 7 (59%) と 8 (21%), 9 (49%) と 10 (41%), 11 (20%) と 12 (56%) を与える。これらの反応の結果は 2 位の二重結合上の置換基の電子吸引力を減少させるに従って, anti 側から一重項酸素が攻撃しやすくなっていることを示している。この anti 側の反応性の高さ (anti 選択性) を説明できるものとして次の 3 つの因子を提案した。(1)  $\underline{4} \rightarrow \underline{1}$  となるに従って除々に 7 位の二重結合が 2 位の二重結合の方へ  $\angle C_7C_1C_2$  の変化を伴って傾いてくる。その結果, 一重項酸素は立体的に有利な anti 側から攻撃してくる。(2) 一重項酸素が syn 側から攻撃してくる遷移状態において酸素分子は基質の HOMO の 2 位の二重結合に偏在する軌道によって反結合的な二次効果を受ける。(3) 7 位の二重結合と 2 位の二重結合の相互作用の結果, 7 位の  $\sigma$  軌道と 7 位の反結合性軌道が混合するため基質の HOMO は 13 に示すように歪む。そのため一重項酸素は主として anti 側から攻撃してくる。これらの三つの因子のうち因子(1)は Heilbronner の推定した小さな  $|\langle \pi_7 | H | \pi_2 \rangle|$  値から否定された。因子(3)によればこの立体選択性 (anti 選択性) は 7 位の二重結合の分極とともに大きくなると考察された。実際  $^{13}\text{C}$  nmr スペクトルにおいて観測される 7 位の二重結合の分極が大きくなるに従って anti 選択性が増加していることが確かめられた。このことは因子(3)を支持するものであるが因子(2)を完全に否定することはできない。



また化合物 4 における syn 側の反応性の高さ (syn 選択性) は上述の因子によって説明することができず, 新たに次の因子が提案された。(1) syn 側から一重項酸素が攻撃してくる遷移状態は基質と酸素の空間的配列の変化を伴って, 遷移状態 14 となる。この際, 基質 HOMO と一重項酸素 LUMO, および基質の LUMO と一重項酸素 HOMO の相互作用により遷移状態が安定化する。(2) 2 位の二重結合部の  $C_s$  対称要素に対して対称な空軌道が 7 位の二重結合の軌道と相互作用する結果, 7 位の  $\sigma$  軌道, 7 位の反結合性軌道が混合するため, 基質の HOMO は 15 に示すように歪んでいる。そのため一重項酸素は主として syn 側から攻撃してくる。



anti 選択性は上述のホモ共役化合物 1, 2, 3, 4 のみならず, ロンジ環式化合物 16, 20 の一重項酸素化反応においても観察された。この際 17 (53%), 21 (80%) が主生成物である。

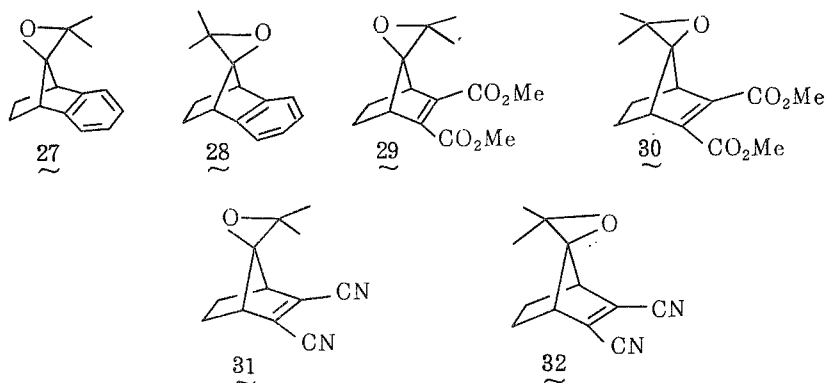


また, この anti 選択性は exo 位に大きな置換基を有する 23 においては観察されなかったが, 23 と 25 の競争反応において 23 の速度定数は 25 に比べ 10 倍程度小さいことから 2 位の二重結合と 7 位の二重結合の相互作用が考察された。

### 第三章 イソプロピリデンノルボルネン誘導体と二, 三の親電子剤との反応

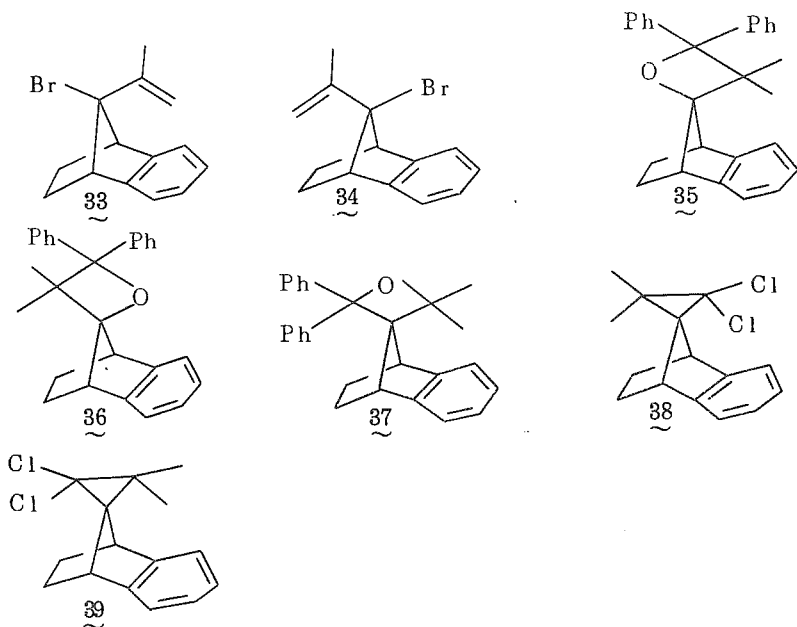
本章では第二章で観測された anti 選択性の一般性とその特殊性 (syn 選択性) について有機過酸と二, 三の親電子剤を用いて検討した。

7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体 2, 3, 4 はメタククロ過安息香酸と反応しエポキシド 27 (86%) と 28 (14%), 29 (68%) と 30 (24%), 31 (47%) と 32 (51%) を与える。この反応においても anti 側の反応性の高さが観測されたが, 化合物 4 の場合, 一重項酸素化反応において見られた syn 選択性は顕著に観測されなかった。この理由としてエポキシ化反応の遷移状態において反応中心の酸素が 8 位の炭素の近くにある結果, 2 位の二重結合との距離が遠くな



るためであると考察された。また有機過酸と2位の二重結合の置換基の立体的反発の可能性も指摘された。

anti 選択性の一般性と特殊性は臭素化脱臭化水素化，励起ベンゾフェノン付加，カルベン付加反応においても検討された。化合物2の臭素化脱臭化水素化反応では臭化物 33 (86%)，34 (14%) が得られ，励起ベンゾフェノン付加反応ではオキセタン 35 (28%)，36 (6%)，37 (8%) が得られ anti 側の反応性の高さが観測されたが，ジクロロカルベン付加反応においては，塩化物

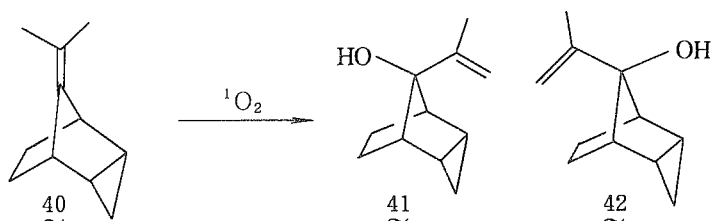


38 (69%)と 39 (21%) が得られ，syn側からカルベンが攻撃したものが主生成物である。この高い syn 側の反応性は一重項酸素化，エポキシ化反応において考察されたのと同様に基質 LUMO カルベン HOMO の相互作用に起因すると考察された。

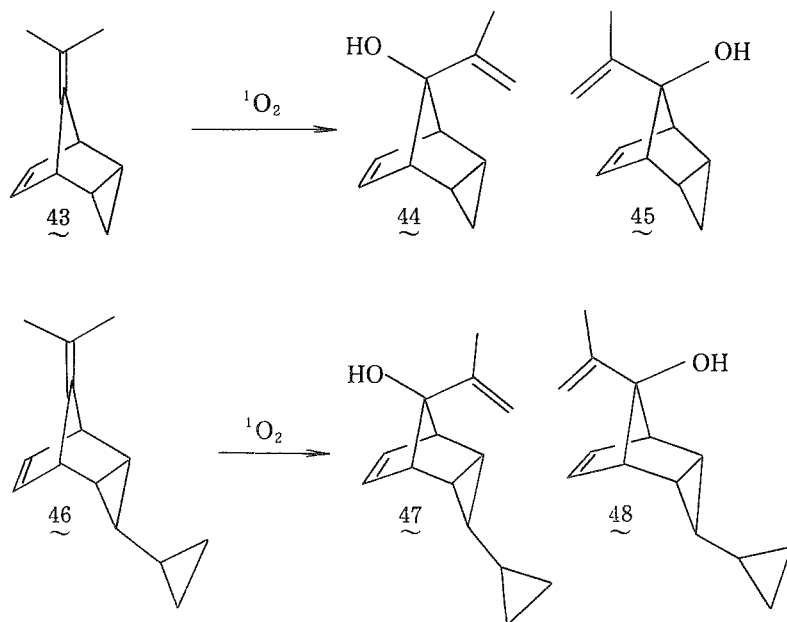
#### 第四章 8-イソプロピリデントリシクロ [3. 2. 1. 0<sup>2,4</sup>] オクタン誘導体と一重項酸素との反応

本章では7-イソプロピリデンノルボルネンの2位の二重結合を endo シクロプロパン環におきかえることにより、一重項酸素化反応における Walsh 軌道の役割を検討した。

8-イソプロピリデントリシクロ [3. 2. 1. 0<sup>2,4</sup>] オクタン 40 を一重項酸素と反応させ、ジメチルスルフィドで還元すると anti, syn 両アルコール 41, 42 が 4.1 : 1.0 の比で生成した。



この場合にも大きな anti 選択性が観測されたが、この anti 選択性は7-イソプロピリデンノルボルネン 1 の anti 選択性よりも小さい。このことは 1 と 40 の競争反応の結果から 40 の syn 側における反応性が 1 に比べ高すぎることに起因し、反結合的二次効果反発相互作用が 40 において小さくなることによると考察された。この現象は8-イソプロピリデントリシクロ [3. 2. 1. 0<sup>2,4</sup>] オクテン誘導体 43, 46 の一重項酸素化反応においても、44 と 45 が 1.0 : 1.3, 47 と 48 が 1.0 : 1.0 の比で生成することにより確かめられた。



また本章ではジメチルフルベンとシクロプロペンの Diels–Alder 反応において endo 付加体が生成することを見い出し、シクロプロペン HOMO、ジメチルフルベン LUMO の相互作用の重要性を指摘した。

このように本論文は 7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体と種々の親電子剤との反応において anti 側の反応性の高さを見い出し、その一般性を確立したのみならず、ホモ共役相互作用が強まる程、anti 側の反応性が增大することを実験的に証明し、ホモ共役相互作用の現象を化学反応によって捉えることに成功した。

## 論文審査の結果の要旨

岡田恵次提出の論文は7-アルキリデンノルボルネン骨格に存在するホモ共役相互作用の現象を一重項酸素等との化学反応によって確かめることを目的としたものである。7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体は7-ノルボルニルカチオン、アニオン、ラジカルとの関連において興味ある化合物であり、7位の二重結合と2位の二重結合の間には空間を通した相互作用のあることが物理化学的方法にて確かめられている。本研究は7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体の7位の二重結合に対し、十分な発熱的過程で反応する二、三の親電子剤をえらび研究したものである。

論文は四つの章から構成されており、第1章においては7-アルキリデンノルボルネン骨格に関する光電子スペクトル、 $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴および理論的計算に関する従来の研究を総括し、その上で本研究における目的および研究方法を披瀝している。第2章においては7-イソプロピリデンノルボルネンと環内二重結合にベンゼン、メトキシカルボニルおよびシアノ置換基を有する誘導体と一重項酸素の反応を行い、還元したのち得られる anti および syn-アルコールの生成比を検討して次の結論を得た。7位の二重結合と2位の二重結合の相互作用により、7位のシグマ軌道と7位の反結合性軌道が混合するため基質の HOMO が anti 側に歪み、一重項酸素は主としてこの側より攻撃することを確かめた。これは  $\pi$  軌道の歪により化学反応が支配される可能性を示したものである。かつ anti-選択性はホモ共役系のみならず、類似のロンジ環式化合物にもあてはまることを実験的に確かめた。第3章においては前章で提起した anti 選択性の一般性を有機過酸による酸化反応、臭素化脱臭化水素反応、励起ベンゾフェノンとの付加反応、カルベンとの付加反応において検討した。第4章においては7-イソプロピリデンノルボルネンの2位の二重結合を endo-シクロプロパン環におきかえ、一重項酸素との反応において Walsh 軌道の役割を研究した。この場合にも大きな anti 選択性が観察されたが、シクロプロパン環の影響は二重結合に比べて小さいことを明らかにした。

以上のように本研究は数種の7-イソプロピリデンノルボルネン誘導体と種々の親電子剤との反応において anti 選択性の事実を見出し、その一般性を実験的に確立したものである。これは岡田恵次が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって、岡田恵次提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。