

報告番号 ^{*} 乙 第 2541 号

主論文の要旨

題名

STUDIES ON STRUCTURES OF SIX-MEMBERED
CYCLIC COMPOUNDS AND
 η -ALLYLIC PALLADIUM COMPLEXES
BY THEIR CARBON-13 NMR SPECTRA

(炭素-13 核磁気共鳴スペクトルによる六員環化合物
および ^{109}Ag -アリルパラジウム錯体の構造に関する研究)

氏名 石山 誠 一

主論文の要旨

報告番号	※ 乙	第	号	氏名	石山純一
<h2>第1章 緒論</h2> <p>有機化学反応の機構を解明し新しい有機合成反応を開発するには、反応基質と生成物のみならず反応中間体の構造を明らかにすることがのぞまれる。これまでに有機化合物の構造決定において開発された研究手段の中で、炭素-13核磁気共鳴 (C-13 NMR) スペクトルは有機化合物の炭素骨格そのものの情報を直接与えるので、その立体構造ばかりでなく電子構造についても重要な知見が得られるため、現在では最も有力な研究手段の一つとして特に注目されている。</p> <p>そこで、本研究では種々の六員環化合物および π-アリルパラジウム (Pd) 錯体の C-13 NMR スペクトルを測定し、それらの化学シフトから、その立体および電子構造を明らかにするとともに、不飽和化合物については、その特殊な電子構造と種々の VIII 族遷移金属触媒による接触還元反応との関わり合いについても検討した。</p> <h2>第2章 酸素原子を有する置換シクロヘキサン類の C-13 NMR スペクトル</h2> <p>メチル基および <i>t</i>-ブチル基などのアルキル基を有する 1-メチルシクロヘキサノール類および 2-メチルシクロヘキサノール類のそれぞれの立体異性体の C-13 NMR スペクトルを測定し、いずれの場合もそれらのメチル基の化学シフトから明確に各立体異性体を区別できることを明らかにした。</p> <p>置換シクロヘキサンの化学シフトは、置換基効果の加成性により、経験的に</p>					

主論文の要旨

報告番号

※~~甲~~第
乙

号

氏名

石 山 純 一

化学シフトを予測できるが、ここで新しくメチル基と水酸基の geminal および vicinal の補正パラメーターを求めた。これらは広くシクロヘキサン化合物の立体構造の解析に役立つものと思われる。さらに、これらアルコール類のアセテート類も合成し、各立体異性体の比較を行った。

また、アルキル置換シクロヘキサンカルボン酸メチルエステル類のそれぞれの立体異性体の C-13NMR スペクトルを同様に測定し、新しくメトキシカルボニル基の置換基パラメーターを求めた。

第 3 章 環状アリルエーテルおよびアルコール類の C-13NMR スペクトル

酸素原子がホモアリの位置にあり、二つの酸素原子が二重結合に対して対称の位置にある環状アリルエーテルの 2-アルキル-5-メチレン-1,3-ジオキサン (I) は、VIII 族遷移金属触媒による接触還元反応において類似の立体構造を有する 4-アルキルメチレンシクロヘキサン (II) と比較して、いずれの触媒でも非常に高い立体選択性を示す。この特異な立体選択性に注目し、I およびその関連化合物の C-13NMR スペクトルを比較検討した。その結果、I のように酸素原子と二重結合が α - β の σ 結合を回転軸として anti-clinal の位置にある化合物は、それらの sp^2 炭素の化学シフトの比較から、分子内の酸素原子と二重結合間で n - π 軌道相互作用が存在することを明らかにした。I の接触還元における特異な立体選択性は、この分子内軌道相互作用に関連あるものと推定した。

主論文の要旨

報告番号

※~~甲~~第

号

氏名

石山純一

第4章 ビシクロ〔3.3.1〕ノナン誘導体のC-13 NMR スペクトル

第3章の結果から、適当な立体関係にある非共役二重結合間にも電子的相互作用のある可能性を考え、3, 7位に二重結合を有するビシクロ〔3.3.1〕ノナン(Ⅲ)およびその関連化合物のC-13 NMR スペクトルを比較検討した。その結果、Ⅲは double-椅子型の立体配座で存在するとともに、 sp^2 炭素の化学シフトの比較から二つの π -軌道が空間を通してホモ共役していることを明らかにした。

さらに、Ⅲの構造を有する非共役不飽和ケトンをⅧ族遷移金属触媒により接触還元反応を行った結果、触媒金属によっては興味ある還元環化生成物を生成することを見出した。これは、3, 7位の二重結合が空間を通して近接していることに起因するものと思われる。また、Ⅲの二重結合が環内に異性化した生成物であるビシクロ〔3.3.1〕ノナー6-エン-3-オンを同様に接触還元した結果、Pd-黒触媒では還元環化生成物である1-アダマンタノールを、Co-黒触媒ではカルボニル基のみが水素化された不飽和アルコールをそれぞれ高選択的(~100%)に生成するという興味ある結果を見出した。

第5章 π -アリルパラジウム錯体のC-13 NMRスペクトル

Pd化合物を用いる有機合成反応の中間体の一つとして注目される π -アリルPd錯体に着目し、鎖状と六員環状の π -アリルPdクロリド錯体を合成し、それ

主論文の要旨

報告番号	※ 第 乙	号	氏名	石山純一
<p>らの関連化合物とともにC-13 NMR スペクトルを測定し、それぞれ比較検討した。その結果、各錯体のスペクトルからπ-アリルの各炭素の位置を決定できるばかりでなく、相当する各オレフィン化合物のsp^2炭素とπ-アリル炭素との化学シフトの比較から、π-アリルPd錯体ではPdからπ-アリル末端炭素へ電子が逆供与されている事実をも推定できることを指摘した。これらの結果は、アリル炭素のs, p軌道とPd金属のd軌道との対称性から考えられる相互作用の結果とも一致する。</p> <p>以上、C-13化学シフトに焦点をあて、六員環化合物、それを含むビシクロ化合物およびπ-アリルパラジウム化合物の立体構造および電子構造に関する研究を行った。さらに本研究により、C-13 NMRスペクトルは有機化合物の立体および電子構造のみならず、特定の構造を有する不飽和化合物の反応性に対する情報も得られることを明らかにした。</p>				