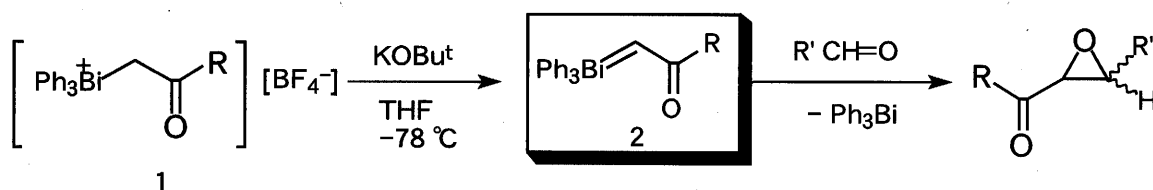


氏 名 $\mu\text{H}\mu\text{D}$ ミジャヌアラーマン
Md. Mizanur Rahman
学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
学 位 記 番 号 理 博 第 2075 号
学位授与の日付 平成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻 理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目 Novel Reactivity of Bismuthonium Ylides Towards Carbonyl Compounds
(カルボニル化合物に対するビスムトニウムイリドの新規な反応性に関する研究)
(主査)
論文調査委員 教 授 鈴 木 仁 美 教 授 大 野 惇 吉 教 授 林 民 生

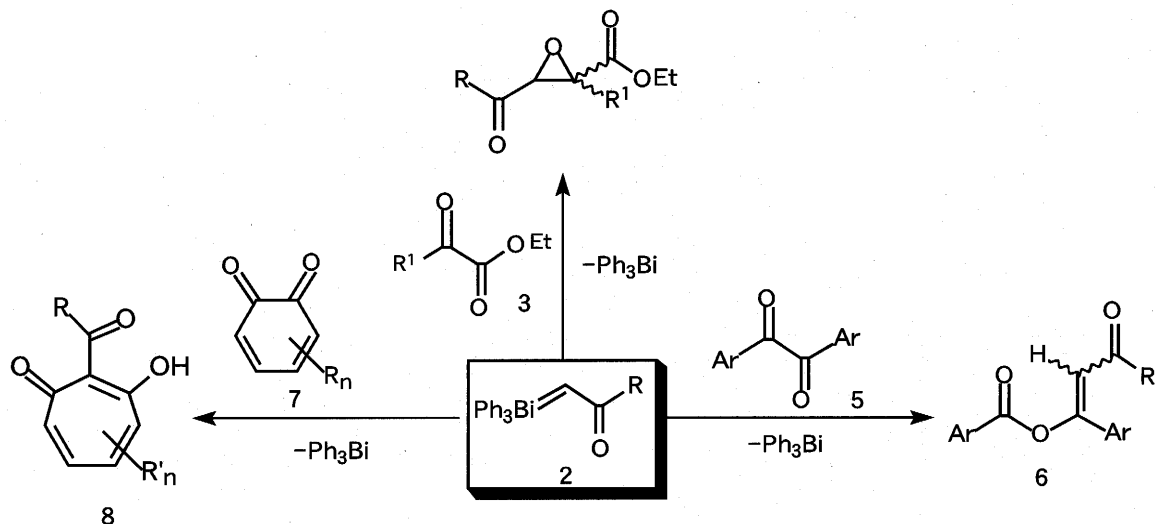
論 文 内 容 の 要 旨

ビスマスは周期表15属第6周期に位置する安定な核種としては最も重い元素であり、単体または無機ビスマス化合物が示す物理的および化学的挙動は、従来から構造、物性、理論、応用などの諸方面において幅広い研究の対象として注目を集めて来た。また一部の無機化合物に対しては、近年、新素材原料としての大きな関心が寄せられている。しかしながら、金属とヘテロ元素の双方の性格を併せ持つビスマスの有機化合物としての特性に着目した研究はまだ少なく、とくに高原子価状態の有機ビスマス化合物の化学に関する研究は、今日までほとんど未開拓の状態にあったといっても過言ではない。ビスムトニウム塩やビスムトニウムイリドに代表される第4級化合物は、その構造に興味を持たれるだけでなく、中心元素の性格が反映された従来になかった新しいタイプの反応試剤となりうる可能性をひそめており、その化学を系統的に解明することは、有機ビスマス化合物のみならず、重ヘテロ元素化合物の化学性を理解する上で、重要な意味を有している。申請者は、従来その化学性がよく判っていない準安定型のビスムトニウムイリドを有機反応試剤に選んで、環式および非環式1,2-ジカルボニル化合物との反応を体系的に検討し、このイリドが他の窒素族元素から誘導されるイリドのみでなく、従来から知られていた安定型ビスムトニウムイリドとも異なる特異な化学性を示すことを明らかにした。

低温で2-オキソアルキルビスムトニウム塩(1)に塩基を作用させて発生させた準安定型イリドの2-オキソアルキリデンビスムトニウムイリド(2)をアルデヒドと反応させると、対応する α,β -エポキシケトンが得られた。



このイリドはケトンやエステルなどの官能基とは反応しないが、これらの両官能基を併せ持つ α -ケトエステル(3)とは容易に反応して、 α,β -エポキシ- γ -ケトエステル(4)を与えた。そこで環状の共役1,2-ジカルボニル化合物に相当する α -ベンゾキノン(7)との反応を試みたところ、予想に反して環拡大反応が起こり、対応する2-アシル-3-ヒドロキシトロポン(8)が得られた。また非環式1,2-ジカルボニル化合物(5)について同様な反応を試みたところ、非対称1,3-ジケトンのO-アシルエノラート(6)が得られた。意外性の高いこれらの反応は次のスキームに要約されるが、何れもビスマスに特有の反応形式であり、他の窒素族元素の対応するイリドで類似の反応は認められない。

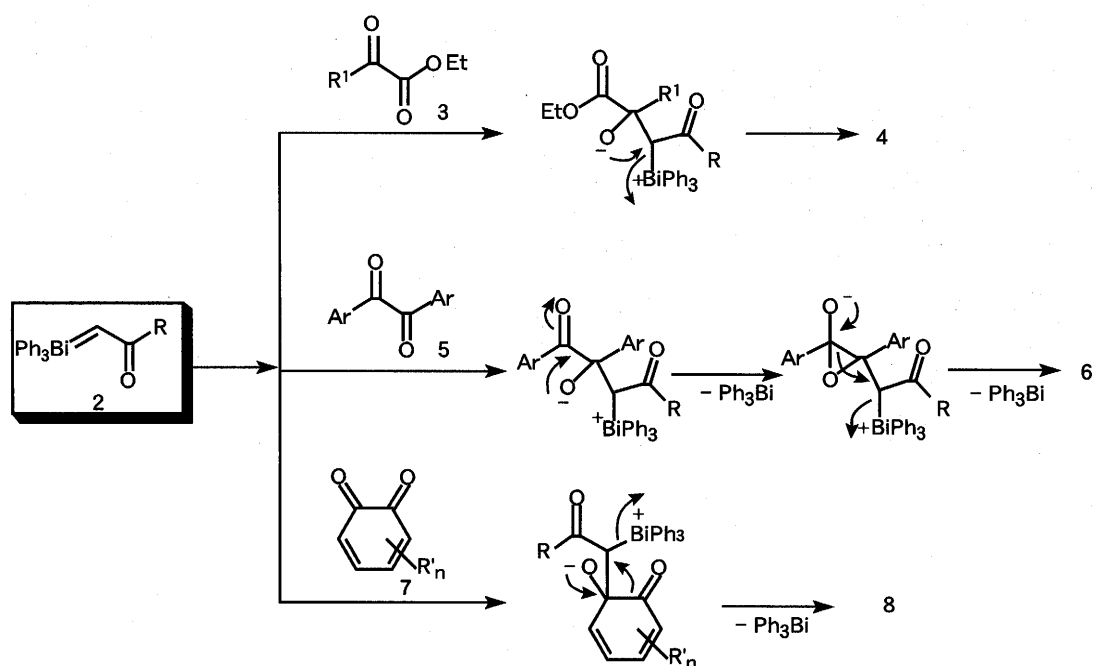


従来の手法によるキノン環のトロポン環への変換や、1,2-ジケトン、1,3-ジケトン環への変換には多段階の過程を必要としたが、準安定ビスムトニウムイリドを試剤に用いた本反応ではこれらの変換が一段階で可能となり、有機合成の既存の方法論に新しい手法を提供するものと言える。例えば、イリド2をアセナフテンキノンへ作用させることにより、申請者は常法で合成が困難な2-アシル-3-ヒドロキシ-1*H*-フェナレノンを経直好収率で合成している。また、申請者は一部の化合物についてX線構造解析を行い、その構造を解明すると共に、アシル基が1,2-転位する際に、トリフェニルビスムトニオ基に対してアンチペリプラナー配置のアシル基がC-C転位すると環拡大、C-O転位するとエノールエステルの生成になるとして、実験結果の一元的な説明を試みている。

論文審査の結果の要旨

ビスマスはその特殊な物性のために古くから合金成分や無機素材として広く利用されて来たが、有機化学の分野では、ごく近年まであまり注目されることがなく、一部の簡単な有機ビスマス化合物が有機合成の試剤として使用されるに止まっていた。

申請者は未解明の分野であった高原子価有機ビスマス化合物のうちから、ビスムトニウムイリドの体系的な研究に取り組み、その化学性の解明に大きな寄与を果たした。安定型のビスムトニウムイリドの化学については10年ほど前に初めて報告され、その反応性がりん、ひ素およびアンチモンのイリドとかなり異なり、興味深い挙動を示すことが指摘されていたが、この度、申請者は準安定型のビスムトニウムイリドが、安定型のビスムトニウムイリドとは異なる特異な化学性を示すことを明らかにした。すなわち、2-オキソアルキルビスムトニウム塩に塩基を作用させて*in situ*に発生させた準安定型の2-オキソアルキリデンビスムトニウムイリドは、アルデヒドやイミンへ容易に付加環化して対応するオキシランやアジリジン誘導体を与えるが、環式および非環式1,2-ジカルボニル化合物に対して同様な反応を行うと、一方のアシル基がC→CまたはC→O転位を行い、それぞれ2-アシル-3-ヒドロキシトロポンまたは非対称1,3-ジケトンの*O*-アシルエノラートを与えることを見出した。このイリドはケトンやエステルとは反応しないが、両官能基の組み合わせであるα-ケトエステルとは容易に反応して、α,β-エポキシ-γ-エステルを与えた。これらの新しい環拡大ならびに転位反応は有機ビスマス化合物に特有のもので、対応する有機りん、ひ素およびアンチモン化合物の場合には、同様な反応は全く見られない。反応の駆動力となっているのは、炭素-ビスマス結合が弱く、かさ高いため *nucleofugacity* が大きいトリフェニルビスムトニオ基の存在であり、そのアンチペリプラナー方向からのアシル基の1,2-転位と協奏的なトリフェニルビスムチンの脱離が反応の方向を決定づけることを明らかにした。イリド化学におけるこれらの新しい反応に対して、申請者はつぎに示す反応経路を提出している。



ヘテロ元素は周期表の族ごとに類縁の関係を有するので、その化学的挙動を相互に類推することが可能である。従って、りん、ひ素およびアンチモンに代表される窒素族元素から誘導されるイリドは互いによく似た化学性を示すのが一般的であるが、申請者は準安定型のビスムトニウムイリドの化学性が他の窒素族元素の対応するイリドからは期待できない特異な反応性を示すことを明らかにして、有機ビスマス化合物の有する化学的特殊性を確立したことは注目に値する。

以上のように、申請者は今まで未開拓の分野であったビスムトニウムイリドに代表される有機ビスマス化合物の化学において数多くの新しい知見を提供し、高原子価有機ビスマス化合物に関する研究に斬新な道を切り開いた点でその業績は高く評価される。

よって申請者の研究は、博士（理学）の称号に値するものであることを認める。なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。