

氏名 福西興至
ふくにしこうし
 学位の種類 工学博士
 学位記番号 論工博第1168号
 学位授与の日付 昭和54年3月23日
 学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当
 学位論文題目 Direct Functionalization of Aliphatic Compounds by
 Free Radical Reactions
 (フリーラジカル反応による脂肪族化合物への置換基の直接導入)

論文調査委員 (主査) 教授 田伏岩夫 教授 吉田善一 教授 三枝武夫

論文内容の要旨

この論文は遊離ラジカル反応によって、脂肪族化合物に直接官能基を導入することに関して、合成的および機構的観点から種々検討したところをまとめたもので、序論と本論8章からなる。

序論ではこの研究の目的を述べている。脂肪族化合物のモデル化合物としてアダマンタンを用い、適当な反応系を選択することにより、用いたアダマンタン誘導体の構造と反応性との関係を明らかにし、その関係を活用することによりラジカル反応が新しい高選択的合成手段として利用できる可能性を明らかにし、従来ラジカル反応がイオン反応に比し一般に収率・選択性が低いとされていた固定観念を見直す必要を強調している。

第1章から第4章までは脂肪族化合物に対する不飽和化合物のラジカル付加反応によって位置選択的に1:1付加物およびテロマーが収率よく得られることについて述べている。

まず第1章では、アダマンタンとエチレンとをラジカル開始剤存在下に処理すると、収率よく橋頭位のみアルキル化されたアダマンタンが合成され、エチレン圧を調節することにより、そのアルキル基の長さを希望のものに変え得ることを示し、 α -オレフィン、環状オレフィンについてもアダマンタン橋頭位へのアルキル基の導入が可能なることを結論している。

第2章では、カルボキシル基等を有する不飽和化合物たとえばマレイン酸ジメチルとアダマンタンとのラジカル開始剤存在での反応で、位置選択的に橋頭位に付加した生成物1-(1,2-ジメトキシカルボニルエチル)-アダマンタンを合成したことを記している。

第3・第4章では、脂肪族アルコールに対して酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル等のオレフィン類をラジカル条件で反応させて、アルコールのOH基の α -位置にオレフィンが挿入された1:1付加物が得られることを述べ、とくに酢酸ビニルからの生成物はイソプレン合成の中間体になりうることを示している。

第5章では、アダマンタンあるいは1-置換アダマンタンとピアセチルの塩化メチレン溶液の光照射に

より、一段階で収率よく橋頭位にのみアセチル化した 1-置換-3-アセチルアダマンタンを合成できることを示している。この光アセチル化の機構を、生成物の解析、置換基の効果、消光実験および、1-および 2-ペルエステルの熱分解によるラジカルの生成と挙動の解析等に基づき、この反応はピアセチルの三重項状態を経て進行し、大きな $|\rho^*|$ 値 ($\rho^* = -0.71$) を示すこと、しかもこの位置特異的な橋頭水素の引き抜きが橋上位の水素を引き抜く際の遷移状態における大きな立体反撥による反応性低下に帰因することを結論している。

第 6 章では、種々の 2-置換アダマンタンに対する光アセチル化反応を行い、この橋頭位即ち δ -シン、 δ -アンチ位にそれぞれアセチル基の導入された二種の化合物が合成されるが、他の橋頭位および橋上位には反応が起らないことを示し、また両アセチル化物生成の ρ^* 値が -0.50 と -0.79 であり、これらの ρ^* 値の大きさから、反応点に及ぼす置換基の効果は結合を通らず直接に空間的に作用する極性効果（静電効果）であると推論している。

第 7 章では、ブロムトリクロルメタンによるアダマンタンのラジカルハロゲン化反応および 1-ならびに 2-アダマンチルペルエステルのブロムトリクロルメタン中での熱分解反応を種々の溶媒中で行い、その生成物分布が溶媒によって変化することを見出し、アダマンチルラジカルによる Cl 原子と Br 原子の引き抜きの選択性が溶媒の極性の増加により小さくなることを明らかにしている。

第 8 章では、ポリマーラジカルによるアダマンタンへの連鎖移動反応の解析から連鎖移動定数を求め、この値に基づき、アダマンタンからの水素引き抜きの速度定数を算出し、他の連鎖移動剤と比較し、アダマンタンの橋頭位水素はラジカル種により非常に容易に引抜かれることを結論している。

論文審査の結果の要旨

石油留分中に極く少量存在するアダマンタンは、シュライヤーにより化学的合成法が発見されて以来種々の学術上・応用上の研究がなされて居り、とくに 1-アミノアダマンタンが抗ウィルス活性をもつことに関連して多くのアダマンタン誘導体の合成が試みられている。しかしながらアダマンタンを含め一般に飽和炭化水素に、一段階でかつ位置を選択して希望の置換基を導入することは極めて困難であり有機合成化学上重要な課題の一つとなっている。本論文の著者はラジカル反応を用いてこの問題の解決を試み、主としてアダマンタンおよびその誘導体を用いて研究することによって種々の位置選択的な合成反応の開発に成功し、同時にその機構の解明を行なっている。得られた成果の主なものは次の通りである。

1. アダマンタンと不飽和化合物を用いるラジカルテロメル化反応により、位置選択的に橋頭（3級）位にのみ反応した 1:1 付加体およびテロマーを高収率で得ることに成功した。即ち不飽和化合物としてエチレンを用いた場合、条件によりアルキル鎖長の異なるアルキルアダマンタンが得られ、また不飽和カルボン酸誘導体から 1:1 付加体のみが得られることを示した。

2. アダマンタンとピアセチルの直接光反応により、一段階で選択的に橋頭位のみアセチル化した生成物を高収率で得ることに成功し、1-置換および 2-置換アダマンタンに対する光アセチル化ではそれぞれ 1,3-および 1,4-シンと 1,4-アンチの関係にある橋頭位にのみアセチル化した生成物を得ることに成功した。この直接光アセチル化は飽和炭化水素については従来極めて困難であったが、著者の方法は新

しい有力な合成法として価値があることを示した。

3. 詳細な速度論的研究から、光アセチル化の水素引抜種が三重項ビアセチルで、これは親電子性が強いこと、置換基の極性効果は結合を介して伝達するよりも置換基双極子と反応点間の直接の静電相互作用が重要であること、および橋頭位の水素はラジカル種によって橋上位（2級）水素に比べて遙に引き抜かれ易いことなどを明らかにして、アダマンタン骨格への置換基の位置選択的な導入に関して反応機構的な検討を行なった。

以上を要するに、本論文は脂肪族飽和化合物とくにアダマンタンおよびその誘導体に対しラジカル付加・ラジカル置換反応を行い、一段階で位置選択的にかつ高収率で置換基を直接に導入する可能性を実験事実により示し、その構造と反応性の関連につき新しい知見を得たもので、学術上・実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。