

氏 名 三 好 晴 雄
 み よし はる お
 学位の種類 工 学 博 士
 学位記番号 工 博 第 656 号
 学位授与の日付 昭 和 55 年 3 月 24 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 工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
 学位論文題目 Studies on Oxythallation and Oxymercuration of
 Acetylenes and Cyclic Olefins and Some Related
 Reactions
 (アセチレンおよび環状オレフィンに対するオキシタリウム化,
 オキシ水銀化反応, および二, 三の関連反応に関する研究)

(主 査)
 論文調査委員 教授 岡野正弥 教授 武上善信 教授 熊田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アセチレンおよび環状オレフィンのオキシメタル化と関連反応における立体、位置選択性の問題を中心に研究を行い、それらの結果をまとめたもので、序論、3篇9章の本論からなっている。

序論では本研究の目的と得られた結果の要約が述べられている。

第1篇は単純アセチレン類のオキシ水銀化、オキシタリウム化、およびクロロテルル化反応に関するものである。まず第1章において、酢酸中アルキルフェニルアセチレン類と酢酸水銀(Ⅱ)を温和な条件で反応させると、トランス付加によるアセトキシ水銀化物が得られ、その位置選択性がアルキル基のかさ高さにより大きく変ることを見出し、これより反応は橋かけ水銀陽イオンを経て進むものと推定し、アセトキシタリウム化の場合との相違について論じている。さらにジアルキルアセチレン類のオキシ水銀化でも速度支配でまずトランス付加物が生成、一方ジフェニルアセチレンではシス付加物が生成することを認めている。またこれら生成物であるビニル水銀化合物が酢酸中水銀(Ⅱ)塩触媒によるアセチレンよりケトン生成時の中間体であることを実験的に確めている。第2章では、クロロホルム中末端アセチレン類と酢酸タリウム(Ⅲ)の反応を行った際、従来と全く異った型の新しい付加物が収率よく単離されることを見出している。このものはアセチレンの水素がタリウムにおきかわった後二量体化したのと思われ、一方の分子のビニル基の α -炭素と他の分子のタリウムとがお互いに結合した4員環構造であることを分光学および化学反応の結果から推定している。さらにこのものが酢酸中タリウム(Ⅲ)塩存在下末端アセチレンよりケトンへの変換時の中間体である可能性についても論じている。ついで第3章では、アルキルフェニルアセチレン類の四塩化テルルによるクロロテルル化を試み、この付加生成物をさらにヨウ素または臭化銅と処理することにより、結果的にアセチレンのシス混合ハロゲン化物がかなりの収率で得られることを見出している。なおここで後段の変換が一般に立体配置保持であることから、前段のクロロテルル化はシス付加で進行するものと推察している。

第2篇は種々の環状オレフィン類のオキシタリウム化反応に関するものである。まず第1章において、

2-ノルボルネン, 2, 5-ノルボルナジエン, ベンゾノルボルナジエン等と酢酸タリウム(Ⅲ)とのアルコール中での反応では溶媒の介入が全くなく, しかもエキソ-シス付加のモノアセトキシタリウム化物が得られるが, 5-位にカルボキシル基を有する2-ノルボルネン類ではラクトン化を伴ったトランス付加体が得られることを見出している。また第2章では, エンド-ジシクロペンタジエンおよびビシクロ[3.2.1]オクタ-2, 6-ジエンのオキシタリウム化がシス付加でしかもかなり高い位置選択性を示すことを認めている。つぎに第3章では, 第1章で認められた置換ベンゾノルボルナジエンのオキシタリウム化における置換基による位置選択性への大きい影響がホモ共役による二重結合の分極に基くと考え, 分子軌道法による計算を試み選択性が実測と合致することを示している。また第2章で認められた極性基を持たないジシクロペンタジエンでの高い位置選択性については, 親電子種の接近により誘起される二重結合の分極にホモ共役が関与するものと考え, 前同様の計算を試みその配向が実験と合致することを示している。

第3篇は二, 三の新しい有機タリウム(Ⅲ)化合物とそれらの合成反応への利用について述べたものである。第1章では, ジオール中スチレン類と酢酸タリウム(Ⅲ)の反応で, オキシタリウム化物を経由, 一段で1, 3-ジオキソラン類がかなりの収率で生成することを見出している。第2章では, 酢酸中種々の共役ジエンの酢酸タリウム(Ⅲ)による酸化で, 線状ジエンでは主に1, 2-ジアセトキシアルケンが, 一方シクロヘキサジエンを除く他の環状ジエンでは1, 4-ジアセトキシ体が主生成物として得られることを認めている。また第3章では, トリクロル酢酸中ベンゼンまたはトルエンと酸化タリウム(Ⅲ)の反応による核タリウム化物の合成法について述べ, このものがイプソ置換に際し従来のリガンドのものとはほぼ同様の反応性を示すことを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

有機合成において含金属化合物が原料または中間体としてしばしば利用されるのは, それらの関与する反応が特長的な選択性を示すことに基く場合が多い。こゝで炭素・金属結合生成によく利用される付加反応の選択性に関する知見が極めて限られており, そのため合成への利用がなお十分と云えない状況にある。著者はこの点に着目し, 水銀(Ⅱ), タリウム(Ⅲ)塩等のアセチレンや環状オレフィンへの付加における選択性の問題を中心に研究を行い, 種々の新知見を得ている。そのおもなものをつぎに示す。

(1) フェニルアルキルアセチレン類のオキシ水銀化の立体化学がトランス付加で, また生成物の位置選択性がオキシタリウム化の場合と異なりアルキル基のかさ高さにより大きく変ることを認め, 三重結合への付加においても二重結合の場合同様水銀橋かけイオンを中間に経るものと推論している。また生成物であるビニル水銀(Ⅱ)化合物が酢酸中水銀(Ⅱ)塩存在下アセチレンからケトンを合成する際の間mediateであることを実験的に立証している。

(2) クロロホルム中末端アセチレン類と酢酸タリウム(Ⅲ)との反応では, 酢酸水銀(Ⅱ)との反応の場合と異なり, アセチレンのタリウム(Ⅲ)塩が二量体化したと思われる新しい型の付加物(CとT1が交互に結合した4員環で, 各C上にメチレンCが存在)が好収率で単離されるという興味ある事実を見出している。なおこの化合物が酢酸中タリウム(Ⅲ)塩接触の末端アセチレンよりケトンへの変換時の中間体である可能性についても論じている。

(3) 各種フェニルアセチレン類へ四塩化テルルの付加がシス付加でしかも高い位置選択性で進行することを認め、さらに生成物であるビニルテルル(Ⅲ)化合物のテルルがヨウ素または臭化銅により容易にハロゲンにイプソ置換されることを見出している。この変換は、一般に困難とされているアセチレンへのシス混合ハロゲン化を高い位置選択性で収率よく二段で達成させたという点だけでなく、ビニルテルル化合物を有機合成に利用した最初の例としても注目に値する。

(4) アルコール中種々の2-ノルボルネン類への酢酸タリウム(Ⅲ)の付加では、単純オレフィンの場合と異り、一般に生成物はエキソ-シス付加物でしかも溶媒の介入が全くないという特異な事実を認めている。

(5) 置換ベンゾノルボルナジェンへの酢酸タリウム(Ⅲ)の付加において位置選択性が置換基により大きく変ることを見出し、分子軌道法による計算結果と対比させ、これがホモ共役による分極に基くものであることを明らかにしている。また一方エンド-ジシクロペンタジェンへの付加では基質に極性基がないにもかかわらずかなり高い位置選択性が見られることを認め、これは親電子種の接近により誘起される二重結合の分極にホモ共役が関与するためと推察し、これに対しても分子軌道法による計算でその裏付けを行っている。これらの結果は理論有機化学の立場から興味ある知見といえる。

以上を要するに、本論文はアセチレンおよび環状ジェンに対するオキシ金属化および関連反応の立体、位置選択性に関して数多くの新事実を見出し、反応論的にも合成的にも有用な知見を提供したもので、学術上はもとより、実際的にも寄与するところが少くない。

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。