

氏 名	お お が やすし 大 賀 恭
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 2966 号
学位授与の日付	平 成 7 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Structural and Substituent Effects on the Solvolysis Reactivity of Bridgehead Compounds (かご形橋頭化合物の加溶媒反応の反応性に対する構造と置換基の効果) (主 査) 論 文 調 査 委 員 教 授 竹 内 賢 一 教 授 渡 部 良 久 教 授 杉 田 信 之

### 論 文 内 容 の 要 旨

炭素陽イオンは、自然界の生合成でも、また工業的製造過程においても常に重要な反応中間体である。これらの短寿命の炭素陽イオン中間体の挙動については、脂肪族求核置換反応を中心に半世紀にわたって研究が続けられているが、反応中間体を直接観測することが実験的に困難なため、多くの未解決の問題が残されている。本論文は、炭素陽イオンの発生過程と安定性に対する構造と置換基の効果を定量的に調べるために、かご形多環式化合物の橋頭位の加溶媒分解反応に対する隣接位のオキソ置換基またはメチレン置換基等の電子のおよび立体的効果を検討したもので、序章ならびに本文6章からなっている。

序章では、研究目的とその背景、および本論文の概要がまとめられている。

第1章では、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルバルデヒドおよびノルアダマンタン-3-カルバルデヒドをベンゾイルトリフラートにより環拡大し、1-クロロビシクロ[2.2.2]オクト-2-イルベンゾアートや1-ハロ-2-アダマンチルベンゾアート類を合成する一般的方法を開発した結果について述べている。これらの安息香酸エステルは、水素化リチウムアルミニウム還元によって、橋頭位とその隣接位にそれぞれハロゲンと水酸基をもつハロヒドリン類を高収率で与えることを見だし、これらのハロヒドリン類が二官能性の二環式および三環式化合物の原料として有用であると結論している。

第2章では、典型的なパイ共役系としてアリル共役系を選び、炭素陽イオン中心の空位 p 軌道と二重結合のパイ系との重なりを調節する方法として、2位にメチレン基をもつ種々の有橋多環式化合物の1位の加溶媒分解反応を速度論的に検討している。置換基をもたない橋頭化合物を基準とした2-メチレン橋頭化合物の加溶媒分解反応の相対速度は、環が大きくなるほど増大することを見だし、この結果を分子力場計算および半経験的分子軌道法計算によって評価し、多環式化合物の橋頭位の加溶媒分解反応が共役効果の証明に有用であることを実証している。

第3章では、第2章で開発した方法を2位のオキソ基のパイ共役効果の判定に応用した結果について述

べている。ビスクロオクチルおよびビスクロニル系の3種類の2-オキソ橋頭化合物の25°Cでの加溶媒分解反応速度を、対応する無置換の母体橋頭化合物と比べた結果、速度比はほぼ一定で $10^{-8.4} \sim 10^{-8.2}$ であるが、アリル系での速度比は $10^{-3.9}$ から $10^{0.9}$ へ著しく増大することを見いだしている。さらに、これらの結果を半経験的分子軌道法計算により評価し、2位にオキソ基をもつ炭素陽イオンでは陽電荷はオキソ基にほとんど非局在化しないことを結論している。

第4章では、反応中心炭素に直結する脱離基原子と骨格原子との間のひずみによって、イオン化が促進される最初の例について述べている。2位に(Z)-および(E)-エチリデン基をもつ1-ビスクロ[2.2.2]オクチルおよび1-アダマンチル化合物の加溶媒分解反応を行い、Z体の速度が前面ひずみ効果によって著しく促進されることを見いだしている。特に1-アダマンチル系のトリフルオロエタノリシスのZ/E速度比は、脱離基がフッ素、塩素、臭素、ヨウ素と変わるにつれて70, 1020, 2230, 9500と増大することを見だし、基底状態の分子力場計算も行い、これらの速度比がZ体とE体の立体ひずみエネルギーの差と直線自由エネルギー関係を示すことを明らかにしている。

第5章では、2位に(Z)-および(E)-エチリデン基をもつ1-ビスクロ[2.2.2]オクチルトリフラートのZ/E速度比は217であるにもかかわらず、1-ビスクロ[3.2.2]ニルメシラートではZ/E速度比が0.3へ激減することを見いだしている。この結果から、顕著な前面ひずみ効果を生ずるためには、骨格の剛直性が重要な構造因子であると結論している。さらに基底状態に関する分子力場計算から、(E)-2-エチリデン-1-ビスクロ[3.2.2]ニルメシラートの(E)-メチル基と3位の水素との反発がこの化合物の速度を異常に促進すると結論している。

第6章では、2-エチリデン-1-ヨードアダマンタンのメチル基を重水素化すると加溶媒分解反応のZ/E速度比は約8%減少するが、メシラートではほとんど影響が現われないことを見だし、立体速度同位体効果が前面ひずみ効果の検証に有力な手段になることを実証している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、炭素陽イオンの安定性に対する2位のオキソ基の電子的効果、ならびに炭素陽イオンの発生過程に対する脱離基の前面ひずみ効果を、かご形橋頭化合物の加溶媒分解反応を用いて検討した結果を中心にまとめたもので、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. かご形多環式橋頭アルデヒドをベンゾイルトリフラートで炭素1個分環拡大し、橋頭位とその隣接位にそれぞれハロゲンと水酸基をもつ多環式ハロヒドリン類へ導く一般的方法を開発した。
2. 炭素陽イオン中心の空位p軌道とアリル型二重結合のπ系との重なりを制御し、その程度を実験的に確認する方法として、2位にメチレン基をもつかご形化合物の橋頭位の加溶媒分解反応が有用であることを実証した。さらに、この手法を炭素陽イオン中心と隣接オキソ基とのπ共役の検証に応用し、この共役がたとえ存在しても無視するほど小さいことを明らかにした。
3. 2位にエチリデン基をもつビスクロオクチルおよびアダマンチル系橋頭化合物の加溶媒分解反応のZ/E反応速度比を測定した結果、反応中心炭素に直結する脱離基原子と骨格原子との間の前面ひずみによって、イオン化が促進される最初の例を見いだした。

4. メチル基が重水素化された2-エチリデン-1-アダマンチル化合物の加溶媒分解反応を検討した結果、立体速度同位体効果が前面ひずみ効果の検証に有力な手段になることを実証した。

以上、本論文は、炭素陽イオンの発生過程と安定性に対する構造と置換基の効果を、新規なかご形多環式化合物の橋頭位の加溶媒分解反応を用いて明らかにしたもので、学術上、実際上寄与するところが少ない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成7年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。