

氏名	大 久 保 正 夫 お お く ほ ま さ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 234 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 1 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	$\gamma$ 線によるアリル化合物と四塩化炭素とのテロメル化反応

論文調査委員 (主 査)  
教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 波多野博行 教授 加治有恒

### 論 文 内 容 の 要 旨

アリル系化合物をタキソゲン (Taxogen) とし、四塩化炭素をテロゲン (Telogen) とするテロメル化反応 (Telomerization reaction) を  $\gamma$  線照射によっておこない、アリル系化合物、とくにアリル系アルコールのカルボン酸エステル類の構造と反応性との関係を研究した。

主論文第1部においては、アリルベンゼン、酢酸アリル、ギ酸アリル、安息香酸アリル、塩化アリルメチルエーテル、アリルフェニルエーテルおよびシアン化アリルの8種類のアリル化合物の反応性を比較検討した。そのなかでカルボン酸アリルエステル類の反応性が、アリル基二重結合の消費される速さと、1:1テロマーを基準として、2:1および3:1テロマーの生成する割合とが、同じ傾向を示さないことを見出した。

主論文第2部においては、カルボン酸アリルエステル  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$  におけるカルボン酸残基 R の構造と反応の速さとの関係を、16種類の R について研究した結果、次のような事実を見出した。すなわち、

- 1) R のかさ高さが同程度であり、その  $\alpha$  位置に水素原子をもたない場合には、R が電子供給性であれば反応が速く、この反応が親電子的性格をもつことを示すが、その効果は余り大きくない。
- 2) R の  $\alpha$  位置に水素原子がある場合には、反応が抑制される。

である。後者の事実は、カルボン酸アリルエステルが四塩化炭素溶液内で環状の立体配置をとっており、R の  $\alpha$  位水素原子とアリル基の  $\pi$  電子との間に相互作用があることによるものであると推論した。

主論文第3部においては、安息香酸アリルやフェニル酢酸アリルなどの高沸点のエステルから得られるテロマーの生成量を決定した。すなわち、カルボン酸アリルエステルの2:1テロマーがメタノール中で塩化水素または水酸化カリウムの作用によってエステル基が加水分解され、生成する不安定なジオールから脱塩化水素をおこして、テトラヒドロフルフリルアルコールのトリクロルエチル誘導体を収率よく与える事実を見出し、これを利用した。この方法は、テトラヒドロフルフリルアルコール類の新しい合成法と

して興味のあるものである。また、テロマー生成比からみた反応性が  $R=CH_3 > C_6H_5 > CH_2C_6H_5$  の順序に低くなることを見出した。

主論文第4部においては、酢酸アリルのアリル基の  $\alpha$  位および  $\beta$  位の水素原子をメチル基に置換した場合の反応性をしらべた。 $\alpha$  位に順次メチル基を置換していくとき、反応の速さおよびテロマー生成比とも、規則的に順次低下した。また、四塩化炭素中のエステル初濃度を低下させるとき、一般に反応の速さは増大しテロマー生成比は低下するが、初濃度の変化が両者におよぼす効果もメチル基の導入にともない同じ規則性をもって順次低下した。すなわち、反応中心の炭素-炭素二重結合の隣りの  $\alpha$  位置の置換基による立体障害の効果が、反応性に対してよい規則性をもつことが明らかになった。これに反し、反応中心の一つである  $\beta$  位の水素原子をメチル基に置換した場合には、反応の速さおよび反応の速さに対する濃度変化の効果が非常に大きく抑制的にあらわれるのに反して、テロマー生成比およびテロマー生成比に対する濃度変化の効果は比較的小さく、 $\alpha$  位置換の場合と逆の結果になることを見出した。そして、 $\beta$  位メチル置換によって反応の速さが低下するのは、アリル系化合物の重合反応において認められている破壊的連鎖移動がおこり易くなったためではなく、立体障害の効果のためであることを、反応中に発生する塩化水素の定量結果から明確にした。

主論文第5部においては、酢酸アリルを用いて、反応の速さおよびテロマー生成比に対する温度の効果を検討し、温度上昇が反応を速くするとともに、低分子量テロマーを増加させることを見出した。本来、テロメル化反応においては、タキソゲンの濃度が高い場合には、高分子量テロマーが増加し、特定のテロマーの収率を向上させることは困難である。温度および濃度の効果の結果から、この点を解決する一つの方法として、ソックスレー型液体抽出装置を改良した装置を考案し、これを用いて酢酸アリルの四塩化炭素との共沸混合物を、その沸点温度付近で  $\gamma$  線照射することにより、高濃度の溶液から 1:1 および 2:1 テロマーを好収率で合成することに成功した。

参考論文の3編は、いずれも2種類のカルボン酸塩の混合物を熱分解した場合に生成する混合ケトンのカルボニル基が、いずれのカルボン酸のカルボキシル基に由来するかを、 $^{14}C$  標識カルボン酸と熱天ピンとを用いて明らかにし、カルボン酸塩の熱分解機構を確立したものである。

## 論文審査の結果の要旨

エチレンをはじめとするビニル単量体を組み合わせた場合のテロメル化反応は今日までに研究され、単量体の反応性およびテロマーの化学的性質、さらにナイロン系高分子原料としての利用に至るまでの広い研究成果がある。しかし、ビニル系単量体よりも炭素数が1個多いアリル系化合物については、今日までに系統的研究が見られない。

申請者は、アリル系化合物をとりあげてこれをタキソゲンとし、 $\gamma$ 線の照射によって、四塩化炭素をテロゲンとするテロメル化反応をおこない、アリル系化合物の構造と反応性との関係を系統的に究めたのである。

主論文第1部、第2部および第4部においては、主としてアリル系化合物の構造と反応性とを論じ、アリル基二重結合の消費される速さと各種テロマーの生成する割合、カルボン酸アリルエステルにおけるカルボン酸残基の構造と反応の速さとの関係、また、酢酸アリルのアリル基の  $\alpha$  位および  $\beta$  位の水素原子

をメチル基に置換した場合の反応性などについて興味ある成果をあげている。さらに、主論文第3部と第5部においては、主として合成法の発見と反応装置の考案とであって、高沸点のエステルから得られるテロマーの生成量を決定することを確立し、これを進展させてテトラヒドロフルフリルアルコール類の新合成法を発見し、また、新しい反応装置を考案して、酢酸アリの四塩化炭素との共沸混合物を、その沸点温度付近で $\gamma$ 線照射することによって、高濃度の溶液から1:1—および2:1-テロマーを好収率で合成することに成功している。

これを要するに、申請者の主論文は、アリル化合物と四塩化炭素とのテロメル化反応を $\gamma$ 線の照射によって系統的に精密におこない、重要な結論を提出したものであって、この分野の進歩に貢献するところがすくなくない。また、参考論文の3編は、いずれもカルボン酸塩の熱分解機構を確立したものであって、興味深い成果をおさめている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。