

氏名	青山宏
	あお やま やす ひろ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第374号
学位授与の日付	昭和49年5月23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	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	<b>Synthetic and Physical-Organic Approach to Functionalizations of Adamantane via Free Radical Routes</b> (遊離基反応によるアダマンタンへの置換基導入に関する合成的及び物理有機化学的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 吉田善一 教授 松浦輝男 教授 庄野達哉

## 論文内容の要旨

本論文はダイヤモンド骨格を有する炭化水素、アダマンタンへのラジカル反応等による官能基の導入ならびに、これらの反応の物理有機化学的研究をまとめたもので、序論と7章の本論からなっている。

序論では、アダマンタン化学の展望と本研究の意義が述べられている。

第1章ではエマルジョン系で発生させたジハロカルベンによる C-H への挿入や水酸基→ハロゲン変換反応等を利用した1,2-ジ置換アダマンタンの合成、ならびにピアセチルによる2-アセトキシアダマンタンの選択的光アセチル化や1-フルオロアダマンタンの自動酸化などによる、1,4-ジ置換アダマンタンの合成について述べられている。また、これら新化合物の PMR 化学シフトの加成性からのづれとその原因について議論されている。

第2章はアダマンタンに対するラジカル臭素化反応について述べたものである。この研究により、アダマンタンでは、普通のケトンと異なり、カルボニル基の $\alpha$ 位のラジカルが生成しにくいことを見出し、その理由を明らかにしている。また、反応生成物について、 $\alpha$ -ブロム体ではカルボニル基の赤外吸収スペクトルの高波数シフト、 $\beta$ (e)-ブロム体では紫外吸収スペクトルの低波数シフトという興味ある現象が見出されている。

第3章は $\alpha$ -カルボキシアダマンタノンの Hunsdieker 反応について述べたもので、この反応により、アダマンタノンの臭素化では殆ど得られなかった $\alpha$ -ブロムアダマンタノンの合成が可能となったことが記述されている。

第4章では一連の1-置換アダマンタンのラジカルクロルカルボニル化反応とその生成物のエステル、アルコール、アセテートへの変換について述べられている。この反応において決定された橋頭置換体と橋上置換体の生成比はラジカルハロゲン化とは異なり、1-置換体の立体的大きさが支配されることが結論されている。

第5章はエマルジョン系で発生させたジクロカルベンの C-H 結合への挿入反応をダイヤモンドに適

用することにより二種の橋頭位 (1-および4-) ジクロルメチル体を合成しうることを述べたもので、従来の方法では4-ジクロルメチル体を優勢に得ることが不可能であったが、著者の方法により初めてこれが可能となったことが強調されている。ここに得られたジクロルメチル体から、有用な合成中間体であるホモダイヤモンドノン等への化学変換についても述べられている。

第6章では一連のベンゾビスクロ [2・2・2] オクチル誘導体の合成とそれらからの高歪橋頭ラジカルの発生について述べられており、ラジカル発生の相対速度の測定から、幾何学的に対称なラジカルの生成が容易であることを示すと共に、そのエネルギー的考察が述べられている。

第7章では一連の1-置換アダマンタンのラジカルハロゲン化における各位置の反応性が置換基によりどのような影響をうけるかが述べられており、3-位の反応性は1-置換基の電子効果に主として支配されるのに反し、2-および4-位の反応性は主として立体効果と電子効果に支配されることが結論されている。また、これに基づく反応性の一般的予見評価法とその物理有機化学的根拠が示されている。

### 論文審査の結果の要旨

アダマンタンはダイヤモンド骨格を有する新しいタイプの炭化水素である。グラファイトの基本骨格を有するベンゼンの化学 (芳香族化学) の著しい発展とは対照的に、アダマンタン化学は、そのカルボニウムイオンの化学を除いて、ほとんど未開拓の状態であった。著者はアダマンタン化学の新分野を開拓するため、各種のアダマンタン類のラジカル反応 (カルベン反応を含める) について、独創的研究を展開し、以下に述べるような注目すべき成果を得ている。

ラジカル置換反応は一般に位置および立体選択性に乏しいため、有機合成、とりわけ精密有機合成には不適當と考えられてきた。しかしながら、著者は普通の有機合成手段では不可能であったアダマンタンの水酸基のハロゲン変換、エマルジョン系で発生させたジクロルカルベンを用いることにより可能となし、また、従来、合成困難であった1,4-ジ置換アダマンタンをピアセチルと光による光アセチル化により選択的に合成することに成功し、さらに、1-カルボキシアダマンタンに Hunsdiecker 反応を功みに応用することにより、アダマンタノンの  $\alpha$ -位ハロゲン化の問題を解決すると共に、通常反応性の乏しいダイヤモンドの4-位での反応をエマルジョンジクロルカルベン法により可能とした。

このように、著者が、種々のラジカル置換反応試薬、条件の功妙な選択により、定量的に近い収率で、しかもかなりの選択性を伴って、アダマンタン類への官能基導入に成功したことは高く評価されるべきことである。また、新しい合成法により化学工業、製薬工業において中間体、添加剤、抗ウイルス薬剤等の用途をもつ多数の新しいアダマンタン誘導体の合成に成功し、これらの工業に貴重な貢献をした。

ラジカル置換反応の反応性は現在まで、定量化と理論的予見が極めて困難であった。著者は構造の固定されたアダマンタンをモデルに用いて、1-置換アダマンタンの4-位へのラジカル置換における立体効果の重要性、ならびにラジカルの安定性に対する幾何学的対称性の効果を見出し、また、アダマンタノンへのラジカル置換反応におけるカルボニル基の  $\alpha$  位のラジカルの不安定化を発見すると共に、ラジカル置換反応の定量化とそれに基づく反応性の予見を可能にした。

以上を要するに、本論文は、功みな反応デザインに基づくラジカル反応の利用により、アダマンタン類

を中心とした飽和化合物に各種の官能基を導入する方法を開拓し、また、その理論的裏づけを行なうことにより、有機合成上著るしい貢献をなすと共に、化学工業、製薬工業上有用な各種のアダマンタン誘導体の開発に成功したものであって、学術上、工業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。