

| | |
|---------|--|
| 氏名 | 松本澄 まつもと きよし |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 理博第145号 |
| 学位授与の日付 | 昭和43年9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 | 理学研究科化学専攻 |
| 学位論文題目 | Studies on the Pinacol Rearrangement (ピナコール転位に関する研究) |

論文調査委員 (主査) 教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 大杉治郎 教授 加治有恒

論文内容の要旨

ピナコール転位は古くから知られていて、その機構もかなりよく知られているが、なお種々の問題点が残され今日に至っている。申請者は、ピナコールとして2,2'-ジメトキシベンズピナコールをとりあげ、これの立体配置が転位過程におよぼす効果、あるいはエポキシド中間体が明確に存在するメソ-2,2'-ジメチルベンズピナコールにおける中間体の役割をきわめ、さらにその転位の微細機構を論じている。

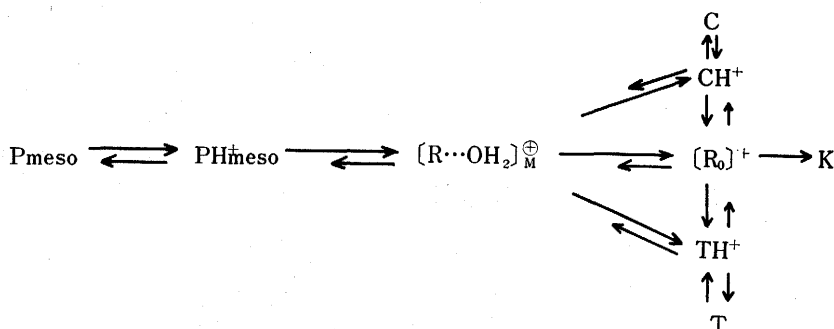
主論文第1部においては、メソ-およびラセミー-2,2'-ジメトキシベンズピナコールを氷酢酸中で過塩素酸を触媒としてピナコール転位を行なわせ各種温度におけるそれらの反応速度を測定し、さらにハメット酸度関数 (Ho)、活性化エネルギー (Ea)、活性化自由エネルギー (ΔF^\ddagger) および活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) を算出している。そして、これら活性化の熱力学的諸量と立体配置とを考慮に入れて転位傾向を考察し、つぎのような知見を得ている。すなわち、この反応系では、

- 1) 転位機構はA-1機構 (Acid catalyzed 1st order reaction mechanism) である。
- 2) メソ体からラセミ体への異性化がみとめられる。
- 3) 遷移状態についての脱溶媒和の寄与が小さいと仮定すれば、活性化エントロピーが正で大きいことから、古典炭素陽イオンを経る機構が支持される。
- 4) イオン化がおこる炭素原子上のフェニル置換がませば、隣接基の関与は減少する。
- 5) 2,2'-ジメトキシベンズピナコールのようなこみあった系では、立体的に古典炭素陽イオンの方が有利である。
- 6) 時間の関数として転位傾向 (フェニル基と置換フェニル基との転位速度比) を考察すると、メソ体では転位傾向は時間とともに減少し、ラセミ体のそれは増加する。

ピナコール転位の機構については種々論議されていて、特に協奏反応機構あるいは非古典炭素陽イオン機構の寄与が問題になるが、申請者は以上の知見から考察してこの反応系においては古典炭素陽イオン機構が妥当であると結論している。

主論文第2部においては、エポキシド中間体が明確に存在するメソ-2,2'-ジメチルベンズピナコールの転位機構を精細に考察している。

第1部と同じく氷酢酸中、過塩素酸を触媒としてメソ-2,2'-ジメチルベンズピナコールを反応させると、フェニル基が転位したピナコロンのほか、2種類のエポキシドが生成することを薄層クロマトグラフィーで確認し、 R_f の大きい方をエポキシドA、 R_f の小さい方をエポキシドBとして、これらの赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルおよび双極子モーメントを測定している。そして、これらからエポキシドAがトランス体であり、エポキシドBがシス体であることを確認している。つぎにこれらのエポキシドすなわちシス-およびトランス-1,2-ジフェニル-1,2-ジトリールエチレンオキシドのピナコロンへの転位反応速度定数を測定して第1部と同様に H_o , E_a , ΔF^\ddagger , ΔS^\ddagger を求めている。これらの諸量と反応生成物の薄層クロマトグラフィーとの所見とからエポキシドの反応がA-1機構でおこること、シス体はトランス体に異性化するが、トランス体はシス体に異性化しないこと、シス-およびトランス-エポキシドは、いずれもピナコールを生成しないこと、さらにシス体はトランス体に異性化するより、約4.4倍速くピナコロンに転位し、シス体はトランス体がピナコロンに転位するより約49倍速く転位することを明らかにしている。これらの知見から申請者は、メソ-2,2'-ジメチルベンズピナコールの転位機構をつぎのように結論している。



Pmeso.....メソ-2,2'-ジメチルベンズピナコール

[R.....OH₂]_M⁺.....メソ配置を保持した水和炭素陽イオン

C.....シス-1,2-ジフェニル-1,2-ジトリールエチレンオキシド

T.....トランス-1,2-ジフェニル-1,2-ジトリールエチレンオキシド

[R_o]⁺.....平面炭素陽イオン

K.....ピナコロン

参考論文5編のうち、その1、その2、その3は、いずれも主論文の前駆をなすものであって、合成、転位生成物の検討およびピナコールの立体構造を明確にしたものであり、その4はポリエチレングリコールの曳糸性現象を粘度測定および偏光顕微鏡による観察によってその機構を考察したものである。その5は2,2'-ジメチルベンズピナコールをパラートルエンスルホン酸を触媒として高圧下で転位させて、オルト-アニル基の転位傾向を求めたものである。

論文審査の結果の要旨

申請者はピナコール転位の微細機構を追究し、2,2'-ジメトキシベンズピナコールとメソ-2,2'-ジメチルベンズピナコールとを中心にして、その転位反応の活性化の熱力学的諸量を求め、これらと立体配置とを巧みに結びつけて多くの知見と興味のある結論とを得ている。

主論文第1部では、メソ-およびラセミ-2,2'-ジメトキシベンズピナコールを氷酢酸中で過塩素酸を触媒としてピナコール転位を行なわせて現在提唱されている協奏反応機構あるいは非古典炭素陽イオン機構に対してこの系では古典炭素陽イオン機構が妥当であることを結論している。

主論文第2部では、エポキシド中間体が明確に存在するメソ-2,2'-ジメチルベンズピナコールの転位機構を精細に考察し、エポキシド中間体の立体特異的異性化を含む新しい転位機構を提唱している。

参考論文は、その4ではポリエチレングリコールの曳糸性現象の機構を考察しているが、その他のその1, その2, その3, およびその5はいずれも主論文の前駆をなすもの、あるいはそれに関連のあるもので、いずれも興味がある。

要するに、申請者は、ピナコール転位の反応機構を活性化の熱力学的諸量と立体配置との関連の上で考察し、興味のある知見を有機反応論の分野に加え、基礎有機化学の領域に寄与するところが少なくない。

参考論文には、申請者が合成および構造化学に関して十分な研究能力を有することが示されている。

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。