

氏 名	とく なが かず ひこ 徳 永 和 彦
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1835 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON THE STRUCTURES AND REACTIONS OF DESTABILIZED BRIDGEHEAD CARBOCATIONS AND RELATED HYDROCARBONS (不安定化されたかご形橋頭カルボカチオンならびに関連炭化水素の構造と反応に関する研究)
	(主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 竹 内 賢 一 教 授 西 本 清 一 教 授 小 松 紘 一

論 文 内 容 の 要 旨

自然界の生合成や工業的製造過程において、カルボカチオンは常に重要な反応中間体であり、ソルボリシス反応の機構を中心として古くから研究されてきた。しかし、陽電荷中心炭素に強い電子求引基が直結する極めて不安定なカチオンについては、その構造や反応について解明されなければならない多くの問題が残されている。本論文は、反応中間体として生じる極めて不安定なかご形橋頭カルボカチオン、ならびにそれに関連する不安定な炭化水素の構造、安定性および反応機構を左右する要因を物理有機化学的な観点から明らかにしたもので、序章ならびに本文5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、ビシクロ橋頭置換化合物の2位にチオキソ基を持つ3種類の化合物を合成する経路を開発し、ソルボリシス過程でこれらの橋頭位カルボカチオンを発生させ、その安定性を速度論的に評価した結果を述べている。先に開発された、ビシクロ環のサイズを変えて橋頭カチオンのアリル共役を調節する手法をチオキソ基の共役効果の検討へ応用し、チオキソ基はオキソ基と異なりカルボカチオンを著しく安定化することを実証している。この結果から、かご形化合物の反応を用いる隣接基効果の評価法が、一般のヘテロ不飽和置換基の隣接基効果の検証へ応用できる可能性が開かれたと結論している。

第2章では、3, 3-ジメチル-2-チオキソビシクロ [3.2.2] ノン-1-イル化合物が著しく速い速度でソルボリシスを行うのに反して、対応するカチオンの理論計算ではチオキソ基による π 共役安定化効果がほとんどないことを指摘し、この速度促進を、橋頭炭素に対して隣接チオキソ基の硫黄原子が遷移状態において前方から相互作用するためと説明している。また、硫黄原子が転位を経て橋頭炭素と直結した架橋物質が、この系に限って87%の高収率で得られることを見だし、硫黄原子と橋頭炭素との間の相互作用と関連づけて説明している。さらに理論計算を併用して、観測された速度促進の効果は 10^4 に匹敵することを明らかにし、遷移状態において前方から隣接基関与が起こる最初の例を提示している。

第3章では、2-オキソビシクロ [3.3.1] ノン-1-イル=トリフラートならびに関連する2-オキソビシクロ化合物のソルボリシスにおいて、プロペラノン類を生成する新反応を見だし、その生成量が溶媒の塩基性が高いほど増大することを明らかにしている。さらに理論計算を用いて、種々のヘテロ置換基がプロペラン類生成に与える効果を物理有機化学の観点から検討し、これまで実証例がなかった橋頭カチオンの二つの橋頭炭素間の空間相互作用による安定化の理論に対して、実験的な証拠を初めて提出している。

第4章では、不安定な炭化水素の橋頭位の反応を調べることを目的として、橋頭オレフィンの反応性を取り上げている。アダマンテンはねじれた二重結合を持つ不安定な橋頭オレフィンであり、ビラジカル性を持つと考えられている。一方、不安定橋頭オレフィンの一つであるホモキュベンにフェニル基を導入した場合、橋頭位の二重結合は両性イオン性を帯びる可能性が提案されている。本論文では、このようなフェニル置換基の効果に着目し、橋頭位の2位にフェニル基を導入したア

ダマンテンを発生させてその二量化の位置選択性を検討している。すなわち、炭素13で標識された2-フェニルアダマンテンを発生させることに成功し、この二量化が高い位置選択性で頭尾結合することを明確に示し、その原因が両性イオン性の寄与のためであると結論している。

第5章では、第三級塩化ブチルの2個のメチル基をネオペンチル基で置換した極めて混雑した基質のソルボリシスを含水1-プロパノール中で行い、その1次速度定数をGrunwald-Winstein則で処理した結果、1-クロロアダマンタンの速度との間に自由エネルギーの直線関係が成立せず、直線からの著しい逸脱が見られることを明らかにしている。さらに、この結果を含水エタノールの場合と比較し、かさ高い炭化水素基が水中のアルコール類と疎水性相互作用をもつことにより反応性が低下することを提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、反応中間体として生じる極めて不安定なかご形橋頭カルボカチオンならびに関連炭化水素を対象とし、それらの構造と反応を左右する要因を物理有機化学的な観点から検討した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. かご形橋頭化合物のソルボリシスがカルボカチオンに対する隣接基効果の定量的評価に有利であるという考え方をチオキソ基に発展させ、基質の一般的な合成ルートを確立した。

2. チオキソ基を環内の2位にもつかご形橋頭化合物を用いて、カルボカチオン発生速度論的研究を行った結果、チオキソ基はオキソ基とは異なり顕著なパイ共役安定化効果をもつことを実証した。

3. 橋頭位のカチオン中心に対して隣接チオキソ基の硫黄原子が、前方から関与することによりイオン化の速度を顕著に促進する系を見いだした。

4. 2位にオキソ基をもつ一連のビシクロ橋頭カルボカチオン中間体の構造変化に伴う反応機構の変化を検討した結果、2-オキソ橋頭化合物のソルボリシスにおいてプロペラノン類を生成する新反応を見いだした。

5. 不安定炭化水素である橋頭オレフィンの二重結合を炭素13で標識した2-フェニルアダマンテンを発生させ、その二量化が高い位置選択性を示すことを証明した。

6. ソルボリシスの分野でこれまで研究例のなかった1-プロパノールを溶媒として採用し、基質に対してこれがエタノールよりも高い疎水性相互作用をもつことを速度論的に実証した。

以上要するに、本論文は、反応中間体として生じる不安定化されたかご形カルボカチオンならびに高歪みかご形化合物の構造と反応について新たな基礎的知見を述べたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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11年2月19日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。