

氏 名	藤 田 佳 平 衛 ふじ た か へ え
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 207 号
学位授与の日付	昭 和 45 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	Some Studies on Mechanism of Reactions Via Carbonium Ion (カルボニウムイオンを経由する反応の機構に関する二、三の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は炭素陽イオンを経由するいくつかの有機反応について、反応生成物の決定、反応速度の測定、スペクトルの理論的解釈などの手段によって新しい合成反応、新しい反応理論を確立するに至った過程ならびに結果をまとめたもので、緒論、本文の4部12章および総括から成っている。

緒論においては、本研究の有機化学・有機物理化学の分野における位置づけを、関連諸研究との対比で行なっている。学術上また応用上重要な炭素陽イオンの本質は極めて深くかつ難解なものであるが、本研究がそのうちの多くの未解決問題に解答を与えるものである点は極めて意義がある。

第1部においては非共役ジエンに対して陽イオン種を付加させるときの微視的挙動を、1,5-シクロオクタジエンとジ置換メタンの反応をモデル系に選んで論じている。その第1章では1,5-シクロオクタジエンへの陽イオン種の付加が渡環状に起こることを利用して、生成する双環化合物の立体化学より陽イオン種の非共役系への接近方向の優位性、中間の炭素イオンに対する陰イオンの作用機構を詳細に論じており、第2章では上記過程に、プロトンが分子間で移動する可能性を異常生成物の発現から論じている。このように第1部では生成物の立体構造より反応論的に、炭素陽イオンの生成と消滅に関して極めて有意義な知見が得られることを非共役ジエンについて立証している点特筆すべきである。

第2部においては、シス-ビシクロ〔3.3.0〕オクチル-2およびシス-ビシクロ〔3.3.0〕オクト-7-エニル-2カチオンの安定性をカチオンの生成し易さから反応機構論的に詳細に論じている。この陽イオン種は、第1部で取り扱った系の中間状態に対応するもの、およびそれに対してさらに非共役位置に二重結合を導入したものであって、第1部の結論を基礎にして、この中間陽イオンの挙動を速度論的にまた反応論的に一般化することを論じている。第1章では飽和の双環陽イオンを、該当するトラシートの加溶媒分解で生成させるときの反応速度を、また第2章では対応する不飽和の双環陽イオンを同様にトラシートから生成するときの速度を取り扱い、その類似点および相違点を明らかにし、速度が決定されるための重要な因子として π -電子の非局在化と溶媒和との競争的関与を結論し、その由来するところである双環

構造とエネルギー状態との関連を論じている。また第3章では双環モノオレフィンであるシスービスクロ〔3.3.0〕オクテンー2への、第4章では双環非共役ジエンへの陽イオン種の付加を生成物分布との関連で論じ、これらの系で中間に双環飽和および不飽和陽イオンが生成することを立証している。

第3部においては、シスービスクロ〔3.3.0〕オクタンおよびその誘導体における双環構造の立体配座について論じている。これらの誘導体は第1部、第2部の研究内容と密接に関連する化合物であり、第1章では核磁気共鳴吸収スペクトルにおける化学シフトと立体配座との関連について実証的に論じ、化学シフトを予測する際にシクロヘキサンについて提唱されている Mc Connell の理論式が、シスービスクロ〔3.3.0〕オクタン骨格についてもよく適用されることを論じている。そして第2章ではこのようなスペクトルの知見から推論される立体配座を理論的に考察し、 σ -電子系に対して適用性のある拡張ヒュッケル計算法を用いて、シスービスクロ〔3.3.0〕オクタンの各立体配座についての安定性を検討・計算し、スペクトル的に推論された安定配座と、理論的に計算された立体配座との一致を確認し、1部、2部および3部1、2章において取り扱われた化合物群の構造に対する根拠を確実にしている。

第4部においては、飽和炭化水素一般に対して、塩化アセチルと塩化アルミニウムの錯体から発生するアセチル陽イオンが水素陰イオン引拔を行なうと云う発見と、これに基づく新しい有機合成反応の展開について論じている。第1～第3部の基礎的研究から炭素陽イオンの基本的な性質について多くの知見が得られ、第4部の結果はこれらの知見から理論的に推論されたところに由来して展開された点は注目に価する。第1章で分岐のある飽和炭化水素からは脱水素ーアセチル化複合反応が起ること、また第2章でシクロヘキサンから異性化を伴う脱水素ーアセチル化が起ること、第3章でイソオクタンからアセチル化ー骨格開裂の異常複合反応が起ることを論じ、第4章ではこれらの諸反応の機構として水素陰イオンのアセチル陽イオンによる引拔を考えることの妥当性を、核磁気共鳴吸収スペクトルより論じている。

そして総括で以上の結果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

この論文の主題である炭素陽イオンは近年広汎な興味を集めているが、現在の加溶媒分解法には限界がありその本質がなお十分解明されていないうえ、有機合成への応用範囲も狭い。

本論文は、付加環化法により炭素陽イオンに対する本質的知見をうることに成功した点、またこの知見を類縁体について着実に確認した点、および水素陰イオン引拔を新しい有機合成に結びつけた点に特色があり、主な成果は次の通りである。

(1) 1,5-シクロオクタジエンが種々のジ置換メタン類と酸触媒下に反応し、環化生成物であるシスービスクロ〔3.3.0〕オクタンの2,6-ジ置換体を収率よく与えることを明らかにした。その際環化率が主として系のエントロピー的要因により支配されることを明らかにした。

(2) シスービスクロ〔3.3.0〕オクタンの2,6-ジ置換体の立体化学の決定より次の反応機構を明らかにした。即ち最初非共役ジエンの二重結合が平行に配列し、その外側から陽イオン種が接近するため、陽イオン種はすべて2-エンドの立体化学をとる。その際陰イオンは一部協奏的に逆の外側から入り6-エンドとなるが、一部は陰イオンの関与なく中間体双環陽イオンを生成する。

(3) シスービシクロ〔3.3.0〕オクトー7ーエニルー2トシラートは相当する飽和のトシラートより速かに加溶媒分解し、またシスビシクロ〔3.3.0〕オクタジエンー2,7はシスービシクロ〔3.3.0〕オクエンー2よりも選択的に3一位からの陽イオン種の攻撃をうけること、従ってシスービシクロ〔3.3.0〕オクトー7ーエニルー2陽イオンは安定化を受けていることを明らかにした。また溶媒の関与が競争的に起っていることを明らかにした。

(4) 種々のシスービシクロ〔3.3.0〕オクチルアルコール異性体およびその誘導体を合成し、酸素の α 一位置の水素の核磁気共鳴吸収における化学シフト、結合定数を実測し、これらの値と、化学シフトに対する Mc Connell 式・結合定数に対する Karplus 式から、問題のシスービシクロ〔3.3.0〕オクタン骨格の立体配座が主としてW型、大きな置換基が2ーエンドにあるときのみ、これを水平方向にするようなS型となることを明らかにし、また拡張ヒュッケル計算からも同じ結論をえた。

(5) 飽和炭化水素が塩化アセチルー塩化アルミニウム錯体と反応して不飽和メチルケトン、飽和メチルケトンを与えることを明らかにした。この際に用いる飽和炭化水素の種類により、分岐のある炭化水素では一般に脱水素ーアセチル化が、分岐のない炭化水素では転位し分岐生成を伴うアセチル化が、また大きな分岐のある炭化水素では途中で生成する炭素陽イオンから大きな分岐が開裂したあとアセチル化が起ることを明らかにした。

(6) (5)に記載された飽和炭化水素へのイオンの置換反応の反応機構としてアセチル陽イオンによる水素陰イオン引拔で炭化水素から炭素陽イオンを生じ、この炭素陽イオンからプロトン脱離が起りオレフィンが生成し、そのさい転位を伴い、これにアセチル陽イオンが攻撃して再び陽イオンを生じ、これが分岐の離脱・プロトンの離脱または水素陰イオンの引拔を行なうと説明し、アセチル陽イオンが水素陰イオンを引抜くことを、中間アセトアルデヒドの生成が核磁気共鳴吸収法により確認されることから明らかにした。

以上要するに、本論文は有機化学・物理有機化学の分野で重要な炭素陽イオンに対して、あらたに付加環化法を導入出来ることを示し、この分野の今後の展開に寄与すると共に、飽和炭化水素を原料とする有機合成の例を示すなど多くの有益な知見を提供したものであって、学術上、實際上貢献するところが少ない。

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。