

氏 名	木 下 知 己 きの した とも み
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 882 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 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	Studies on the Mechanism of the Phenolysis (フェノリシスに関する機構論的研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 本 邦 男 教 授 武 上 善 信 教 授 市 川 克 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は反応基質36種について、フェノール系溶媒を用いて、ソルボリシスを行い、反応生成物の単離、構造確認、反応速度測定、立体化学的反応経路の確定などの実験手段により、機構の詳細を検討することによって、ソルボリシス溶媒としてのフェノール系溶媒の特性を明らかにしたもので、序論、本文9章、および結論より成っている。

序論では、飽和炭素原子上の求核置換反応の研究を概観し、ソルボリシス (S_N 1 型反応) の立体化学的反応経路に関する従来の研究結果の中で、構造的特異性のない一般の反応基質が、立体配置を保持した生成物を与える現象は、極めて例が少ないことを指摘するとともに、本研究は、この現象について、特にフェノール系溶媒を中心に、機構論的解明を行うことを目的とすることを述べている。

第1～4章では、従来必ずしも、十分に明らかにされていなかった「 S_N 1 型ソルボリシス溶媒としてのフェノール系溶媒の特性」について研究した結果を述べている。

第1章では、1-アダマンチル化合物および塩化トプチルを反応基質として用い、フェノールのイオン化能 (Ionizing Power) を評価した結果、現在普通に用いられる中では、水、ギ酸に次いで高いイオン化能を持つ溶媒であることを、見出したことを述べている。

第2章では、フェノール溶媒中で、光学活性テトラヒドロリナリル化合物や、光学活性2-オクチル化合物が、その立体配置を反転したフェニルエーテルを与えることを見出し、この結果は、他のソルボリシス溶媒中での、これらの反応基質の立体化学的反応経路と同一であることを述べている。

第3章では、フェノール溶媒中で、exo-およびendo-2-ノルボルニルトシラートは、いずれも99.9%以上 exo 型のフェニルエーテルを与え、また exo/endo 速度比は約600であることを見出し、この結果も、他のソルボリシス溶媒中での、これら反応基質の反応結果と一致することを述べている。

第4章では、第2級および第3級アルキルクロリド (11種) およびアラルキル p-ニトロベンゾアート (9種) について、それぞれのフェノリシス速度および生成物組成比 (O-および C-アルキル化物) を測

定した結果、この両者の間に、クロリドおよび p-ニトロベンゾアートについて、それぞれ相関係数0.93 および0.99の「反応性と選択性との直線関係」(Linear Reactivity-Selectivity Relation) が成立することを見出し、この現象も、フェノールが典型的ソルボリシス溶媒の特性をもつことを示す一例となることを述べている。

第5～9章は、フェノールがソルボリシス溶媒の中で、とくに、Retentive Solvolysis を行い易い溶媒であることを、多くの実例について実験的に明らかにし、その機構論を検討した結果を述べている。

第5章では、光学活性塩化1-フェニルエチルが塩基共存下のフェノリシスでは、その立体配置を保持したフェニルエーテルを生成するが、塩基のない場合には、その立体配置を保持した o- (1-フェニルエチル) フェノールを与えることを確め、後者は一旦生成したフェニルエーテルが、副成する塩化水素によって、酸性転位して生ずることを実験的に確めたことを述べている。

第6章では、光学活性1-フェニルエチル化合物の離れる基が、電氣的に陰性の場合には、いずれもそのフェノリシスで生成するフェニルエーテルの立体配置が保持されるが、離れる基が正電荷を有する場合には、その立体配置が反転することを見出したことから、立体配置保持のフェニルエーテルを生ずる中間体は、反応基質より生じたイオン対とフェノール分子の水酸基との間で生ずる四極子であることを、結論している。

第7章では、フェノールの2および6位に2個のメチル基を置換した Hindered Phenol 中でも光学活性1-フェニルエチル化合物のソルボリシスは起るが、この際の生成物は、フェニルエーテルではなく、反転型アルキル化によって生ずるジエノンとなること、また少量のメタノールをこの系に加えて、競争的メタノリシスを行うと、立体配置を保持したメチルエーテルを生ずること、を見出したことから、反応基質より生じたイオン対の背面を Hindered Phenol が遮蔽して、立体配置保持のメチルエーテル生成が助けられるものと結論したことを述べている。

第8章では、パラ位にニトロ基およびメトキシ基をもつ光学活性1-フェニルエチル p-ニトロベンゾアートのフェノリシスで両者いずれも、立体配置保持のフェニルエーテルを与えるが、とくに前者の立体配置保持率が90%に達することを見出したことを述べている。また、これらフェノリシスの反応速度、生成物組成の詳細な検討に基づいて、この反応の経路について合理的なスキームを提案している。

第9章では、前章の研究を更に14種類の反応基質に拡大した結果について述べている。中でも、2,2-ジメチル-1-(p-ニトロフェニル) プロピルおよび2,2-ジメチル-1-フェニルプロピル p-ニトロベンゾアートは、それぞれ90%および97%の立体配置保持で、フェニルエーテルを生ずることを見出している。さらに、本研究に用いられた36種の反応基質のフェノリシスの立体化学経路のすべてを説明出来る総合的なフェノリシスの反応スキームを提案している。

結論では、本研究結果の総括を行い、また、今後の研究の発展の方向を展望している。

論文審査の結果の要旨

S_N 1型脂肪族求核置換反応(ソルボリシス)において、光学活性反応基質の立体配置が、生成物において、反転あるいは保持される現象は、この反応の中間体の構造を解明する上に、重要かつ有用な手掛り

を与える。従来の研究によれば、 $S_N 1$ 型ソルボリシスでは、反応基質の立体配置は、生成物において、ラセミ化を伴って反転するのが一般であり、反応基質の構造が特異な場合にのみ、その立体配置が保持されることが知られていた。最近、反応基質に特異性がなくても、溶媒を選べば、立体配置が保持される反応例 (Retentive Solvolysis) がフェノール系溶媒中の $S_N 1$ 型ソルボリシスについて見出されている。

本論文は、この新規な現象を反応機構論的に解明することを目的として、25種の光学活性体を含む36種の反応基質を用いて、フェノール系溶媒中のソルボリシスを行い、その反応速度、生成物組成、生成物の光学純度、立体配置を詳細に調べた結果をまとめたもので、主な成果を列挙すると次のとおりである。

1) フェノール系溶媒の $S_N 1$ 型ソルボリシス溶媒としての特性は、従来充分には明らかにされていなかったが、本研究は、フェノールが大きなイオン化能を持つことや、この溶媒中で、反応性と選択性の直線関係 (Linear Reactivity-Selectivity Relation) が成立すること、などを見出すことによって、フェノールが典型的なソルボリシス溶媒であることを明らかにした。

2) ハロゲン化アルキルによるフェノールの無触媒アルキル化反応は、ハロゲン化アルキルの典型的な $S_N 1$ 型フェノリシスによって生成したフェニルエーテルが、酸性転位を行って、アルキルフェノールとなる二段反応であることを、実験的に証明した。

3) 光学活性な反応基質の離れる基が、フェノールの水酸基と水素結合を生ずることにより、四極子型の反応中間体が生じ得る場合に限り、立体配置保持のフェニルエーテルが生成することを、実験的に証明した。

4) 2および6位に2個の *tert*-ブチル基を置換したフェノール溶媒中のソルボリシスでは、イオン対中間体の背面が溶媒分子で蔽われることにより、普通は背面より反応するメタノールが、イオン対の前面より反応して、立体配置保持のメチルエーテルが生成することを、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール・メタノール混合溶媒中のメタノリシスで確めた。

5) 25種の光学活性な反応基質について、フェノリシスを試み、その殆どが、構造上の制約がないにもかかわらず、立体配置保持のフェニルエーテルを与えることを明らかにし、中には、立体配置保持率が90～97%に及ぶ例のあることを見出した。また本研究に関連して、約60種の新規光学活性体を合成し、その絶対配置および最大旋光度を決定した。

以上要するに本論文に収められた研究は、フェノール系溶媒中の $S_N 1$ 型ソルボリシスについて、フェノール溶媒の一般的特性を明らかにすると同時に、本溶媒中で特異的に現れる Retentive Solvolysis について、多数の実例を見出し、それらに機構論的解釈を与えたもので、学術上はもとより実際上にも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。