



| | |
|--------------|--|
| Title | 環状遷移状態を経る炭素-炭素二重結合の反応における構造効果 |
| Author(s) | 豊島, 健三 |
| Citation | 大阪大学, 1979, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/32219 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 豊 島 健 三 |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 4639 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 54 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 学位論文題目 | 環状遷移状態を経る炭素-炭素二重結合の反応における構造効果 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 笛野 高之 (副査) 教授 結城 平明 教授 寺西士一郎 助教授 奥山 格 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、種々の環状遷移状態を経ると考えられる炭素-炭素二重結合に対する付加反応を行ない、置換基及び幾何異性体の効果を反応速度論的に調べることにより、遷移状態及び中間体について知見を得ようとしたものである。

オレフィンとしては、エノールエーテル類を取り上げ、反応試剤としては、ヨウ素 (I_2)、塩化ベンゼンスルフェニル (BSC)、テトラシアノエチレン (TCNE)、過マンガン酸イオン (MnO_4^-)、四酸化オスミウム (O_8O_4)、及びジイミド (NHNH) をとり上げた。 I_2 及び BSC 付加に於て、シス体の高反応性がみられ、TCNE、 MnO_4^- 、 O_8O_4 、及びNHNH の付加に於ては、反対に、トランス体の高反応性が見られた。これらの原因を探るため、分子軌道法 (ab initio STO-3G) により理論計算を行なった。シス体及びトランス体の高反応性は、クーロン及び電荷移動相互作用に由来することがわかった。また、置換基効果の結果より遷移状態について考察を加えた。

NHNH による水素化は立体効果によって大きく影響を受けることを明らかにし、その立体効果を調べるために、フェニルアレン誘導体のNHNH による水素化を行なった。フェニル基は遠い方の二重結合のフェニル基側からの攻撃を妨げ、また、アルキル置換基が遠い方の二重結合を電子的に活性化していることを明らかにした。これらの結果を、分子軌道法によって合理的に説明した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、オレフィンに対する数種類の付加反応を遷移状態の環状構造によって分類し、オレフィンの分子構造と遷移状態構造、したがって反応性との関係を系統的な速度測定実験によって解明したものである。

まず、3員環を経由する求電子反応として I_2 , $C_6H_5S^+$ のアルケニルエーテルへの付加速度を測定し、この場合一般的に、エーテルのシス異性体のほうがトランス異性体に比べて高反応性を示すことを見出した。ついで、4, 5, 6員環を経る反応の例として $(CN)_2C=C(CN)_2$ 付加, MnO_4^- 付加, $HN=NH$ による水素化をとり上げ、これらの場合は逆にトランス異性体のほうが高反応性を示すを見出した。これらの事実に理論的考察を加え、前者では遷移状態における静電相互作用が、後者では電荷移動相互作用が支配的因素となっていることを結論した。最後に、 $HN=NH$ によるアレン類の水素化の立体化学的経路を検討し、アルキル置換基が遠隔不飽和結合を活性化するという特異な電子効果を見出し、これが電荷移動相互作用の増大によるものであることを分子軌道計算によって結論した。

以上を結合して、本論文は博士論文として価値あるものと認められる。