



Title	置換ビシクロオレフィン（主として置換ノルボルネン）への付加反応に関する研究
Author(s)	柳田, 佑二
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32383
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)	柳 田 佑 二
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 4 2 8 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 11 月 29 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	置換ビシクロオレフィン (主として置換ノルボルネン) への 付加反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉 川 彰 一 教 授 阿 河 利 男 教 授 塩 川 二 朗 教 授 岡 原 光 男 教 授 田 中 敏 夫 教 授 田 村 英 雄 教 授 永 井 利 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、クロロ、ブロモ、シアノ基などの電子吸引基をもつオレフィンとジエンから容易に合成される置換ビシクロオレフィン、特に工業的用途の期待できる置換ノルボルネン類の反応特性を明らかにするために臭素付加、1,3-双極子としてのジアゾメタンの付加、エポキシ化などの付加反応を取り上げ、付加生成物の単離と立体構造の確認、反応速度論の研究などから本付加反応にもたらす置換基の立体効果、極性効果、ビシクロ環の歪みの効果について研究した結果をまとめたもので、内容は緒言と本文 6 章からなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容について述べている。

第 1 章では、ノルボルネン類の工業的用途およびこれまでに知られている付加反応について概観している。

第 2 章では、5,6-ジシアノ (またはジクロロ) -2-ノルボルネンへの臭素付加反応を検討したところ、転位生成物は得られず、置換基はもとの立体配置を保持した二臭化物のみが生成することや、5,6-endo 位置換基は 5,6-exo 位置換基に比べて著しく反応を遅らせるばかりでなく、trans 付加物の生成を妨げ、exo-cis 付加物を選択的に生成することなどを認めている。一方、5,6-trans 置換ノルボルネンからは、trans 付加物が 1 種類と exo-cis 付加物が得られ、極性の低い溶媒中の反応では exo-cis 付加物が増加することや、溶媒の極性を変えた実験ならびに速度論的研究の結果から、exo-cis 付加物の生成機構としてイオンペア機構を提出し、得られた実験結果を合理的に説明している。

第 3 章では、置換ノルボルネン類への環状付加反応としてジアゾメタンの 1,3-双極付加反応とエポキシ化反応を検討し、ジアゾメタン付加反応では付加物はすべて 1-ピラゾリン骨格をもつ exo-cis

付加体で、5,6-trans置換体からは付加方向の異なる2種のピラゾリンが得られ、また反応速度はジアゾメタン付加では、exo-cis置換体>trans置換体>endo-cis置換体の順であり、エポキシ化反応ではこの逆の順序となることを認めている。またこれらの反応に及ぼす置換基の効果をField効果としてKirkwood-Westheimerのモデルを用いて説明している。

第4章では、前章で得られた5,6-ジハロエポキシノルボルナンのハロゲン化水素酸によるエポキシ開環反応を検討し、5,6-trans置換エポキシドはtrans開環するが、5,6-endo-cis置換エポキシドの反応では、endo位置換基の一つがendo方向からtransannular的に反応中心へ転位して開環するという新しい開環様式に従うことを見出している。

第5章では、ノルボルネンのもつ歪みの効果が付加反応に及ぼす影響を検討するために、ビスクロ[2.2.2]オクテン-ジカルボニトリルへの臭素付加反応を検討している。二臭化物のNMRスペクトル、双極子モーメントの測定から2種のtrans付加物が生成していることを見出し、これらの結果はビスクロオクテン系のもつ骨格の易動性がノルボルネン系よりも大きいためであると考えている。従って、第2章で検討した5,6-trans置換体の臭素付加反応において置換基がお互いの反発の最も少ない1種類のtrans付加物だけが生成するのは、ノルボルネン系に特有の現象であることを明らかにしている。

第6章は本論文の結言である。

論文の審査結果の要旨

本論文は5,6-二置換-2-ノルボルネン類と各種試剤との付加反応を詳細に検討することによって置換基の効果を明らかにし、ナフサ分解油に多量に含まれているシクロペンタジエンの有効利用に関する基礎資料を得ようとしたもので、以下の様な新しい知見を得ている。

- (1) 臭素付加反応においては、置換基の種類やその立体配置に応じて臭素化速度や得られる臭素化物の種類が大きく異なるが、これらの現象に対して置換基の立体効果や極性効果の立場から理論的な説明を与え、exo-cis付加物の生成機構についても、イオンペアー機構によって合理的な説明を行っている。
- (2) 置換基の立体効果の無視できるエポキシ化ならびにジアゾメタン付加反応では、反応速度に及ぼす置換基の効果が空間的なField効果として純粋に評価できることを、Kirkwood-Westheimerモデルを用いて合理的に説明している。
- (3) 5,6-ジハロエポキシノルボルナンのハロゲン化水素酸による開環反応ではendo位置換基の一つがendo方向からtransannular的に反応中心に転位して開環するという新しい開環様式を見出している。
- (4) ノルボルネン系の5,6-trans置換体の臭素付加反応においてtrans付加物は1種類しか生成しない事実は、対応するビスクロ[2, 2, 2]オクテン-ジカルボニトリルとの比較実験から、分子内歪にも

とづくノルボルネン系特有の現象であることを明らかにしている。

以上の結果は、シクロペンタジエンの有効利用をはかる上で貴重な基礎的知見を与えるもので、石油化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。