The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	（9-アンスリル）メチル誘導体のアンビデントな反応性に関する研究
Author(s)	高木，正人
Citation	大阪大学，1983，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33374
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

【31】

氏名・(本籍)	高木正人（たかぎ まさと）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6056 号
学位授与の日付	昭和58年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**(9-アンスリル) メチル誘導体のアンビデントな反応性に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 艸林 成和 教授 庄野 利之 教授 園田 昇 教授 小泉 光恵 教授 三川 礼

論文内容の要旨

本論文は，(9-アンスリル) メチル誘導体が2つの反応点を持つ「アンビデント基質」である事に着目し，これらの化合物の反応の位置選択性におよぼす因子の解明と，種々のジヒドロアントラセン誘導体の合成を目的とした研究をまとめたものであり，その内容は緒論，本論5章，および総括とからなっている。

緒論では，著者が行なった研究の背景および目的について述べている。

第一章では，種々の (9-アンスリル) メチル誘導体と求核剤の反応がα位のみならず，アントラセン環の10位でも起こる事，およびこれを利用したジヒドロアントラセン誘導体の合成について述べている。

第2章では，塩化 (9-アンスリル) アリールメチルと求核剤の加溶媒分解条件下での反応について，位置選択性におよぼす種々の因子の効果について検討している。その結果，反応の位置選択性が大きく置換基の電子効果に左右され，10位攻撃の割合が置換基の電子吸引性の増大とともに増加する事を明らかにしている。

第3章では，(9-アンスリル) アリールメチルアニオンのプロトン化について種々の因子の位置選択性への効果を検討している。特に，10位での反応の割合がカルボニウムイオン中間体の場合とは逆に，置換基が電子供与性になる程，増加する事を明らかにしている。

第4章では，ラジカルカップリング反応ではイオン反応の場合とは異なり，位置選択性はほとんど電子効果に左右されない事を明らかにしている。また，この性質を利用して，塩化 (9-アンスリル) アリールメチルとグリニヤールあるいは，リチウム試薬の反応が，一電子移動機構あるいは，イオン

機構いずれで進行しているか推定している。

第5章では，(9-アンスリル) アリールメチルアニオンとハロゲン化アルキルの反応を検討し，生成物分布におよぼす電子効果の影響を調べる事により，その反応機構の推定を行なっている。

総括では，以上の研究結果をまとめ，その意義について述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，(9-アンスリル) メチル誘導体の「炭素—炭素アンビデント基質」としての特性に着目して，位置選択性に影響をおよぼす因子の解明と，熱力学的に不安定なジヒドロアントラセン誘導体の合成法の確立を目的とした研究をまとめたものである。古くから，アンビデント基質の反応における位置選択性には興味が持たれていたが，本論文は特に，従来ほとんど研究されていなかった置換基の電子効果の位置選択性への影響について，系統的な検討を行い，反応機構の違いにより，位置選択性への電子効果の影響が異なる事を見い出し，また，この性質を利用して，新らたな反応機構の推定法を確立するなど，多くの成果をあげている。主な成果を要約すると次のとおりである。

1) (9-アンスリル) メチル誘導体がα位のみならず，アントラセン環の10位でも反応が起こる「アンビデント基質」である事を明らかにし，この性質を利用して熱力学的に不安定なジヒドロアントラセン誘導体の合成法を確立している。

2) (9-アンスリル) アリールメチル誘導体を中心に，反応の位置選択性に影響をおよぼす因子について明らかにしている。特にカルボニウムイオンおよびカルバニオンの反応では置換基の電子効果が位置選択性の決定に重要な役割を果している事を明らかにし，位置選択的な合成法への指針を与えている。

3) ラジカルカップリング反応では，イオン反応とは全く異なり，位置選択性はほとんど電子効果に左右されない事を明らかにし，反応機構の違いにより位置選択性に及ぼす電子効果の影響が異なる事を明らかにしている。

4) 上記の性質を利用して，位置選択性におよぼす電子効果を調べるという簡単な方法により反応機構の推定が可能である事を明らかにしている。更に，この手法を用いて，グリニヤール及びリチウム試薬とハロゲン化アルキルの反応の機構を解明している。

以上のように，本論文は，アンビデント基質である (9-アンスリル) メチル誘導体の反応における位置選択性を支配している因子を解明し，特に，従来未解明であった電子効果ならびに反応機構と位置選択性の関係を明らかにしたものであり，反応機構論的にも，合成化学的にも貢献するところが大である。

よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。