



Title	エポキシドの開環反応による β -ハロゲノエーテル誘導体および1, 3-ジオキソラン誘導体の合成に関する研究
Author(s)	武田, 徳司
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33567
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)	武 田 徳 司
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 8 3 1 号
学位授与の日付	昭和 57 年 11 月 30 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	エポキシドの開環反応による β -ハロゲノエーテル誘導体 および1,3-ジオキサラン誘導体の合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 岡原 光男 教授 田村 英雄 教授 塩川 二郎 教授 田中 敏夫 教授 永井 利一 教授 阿河 利男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、エポキシドの開環反応による新しい中間体の合成法の開発を目的とし、エポキシドとハロゲン化合物およびカルボニル化合物との反応による β -ハロゲノエーテル誘導体および1,3-ジオキサラン誘導体の合成について述べており、緒論、本論 4 章および結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその内容についての概略を述べている。

第 1 章では、塩化ベンジルおよびその誘導体とエチレンオキシドとを塩化亜鉛存在下非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、エチレンオキシドが開環して塩化ベンジル類の炭素—塩素間に挿入された β -クロロエチルベンジルエーテル類が生成することを示している。

第 2 章では、長鎖脂肪族第一級ハロゲン化合物として 1-ハロオクタン類を選び、これらのうち 1-ブロモオクタンおよび 1-ヨードオクタンはハロゲン化亜鉛存在下非プロトン性極性溶媒中でエチレンオキシドと反応し、1-(2-ハロエトキシ)オクタンを与えることを示している。さらに長鎖脂肪族第二級ハロゲン化合物として第二級ハロオクタン類を選び、これらがハロゲン化亜鉛存在下無溶媒条件でエチレンオキシドと反応し、2-(2-ハロエトキシ)オクタン、3-(2-ハロエトキシ)オクタンおよび 4-(2-ハロエトキシ)オクタンの三種の挿入生成物を与えることを示し、これら異性体の分布の検討から本合成反応がカルボニウムイオンを経て進むことを明らかにしている。

第 3 章では、ハロ酢酸エステルとエポキシドとの、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化リチウム存在下、非プロトン性極性溶媒中あるいは、ベンゼン中での反応によって、エポキシドが開環してハロ酢酸エステルの炭素—ハロゲン間に挿入された生成物が得られることを示し、その際、エポキシドの置換基の種類や触媒のタイプに依存して開環方向の異なった生成物が得られることを示している。

第4章では、カルボニル化合物とエポキシドとの塩化アルミニウム存在下での反応、あるいはハロゲン化リチウム存在下へキサメチルホスホルトリアミド中での反応によって1,3-ジオキソラン化合物が得られることを示している。

結論では、以上の研究成果をまとめて述べ、本研究で得られた β -ハロゲノエーテル誘導体および1,3-ジオキソラン誘導体が界面活性剤中間体として、また広くファインケミカルズの間mediateとして利用面の新しい展開が期待されることを強調している。

論文の審査結果の要旨

本論文はエポキシドの開環反応による新しい中間体の合成法の開発を目的としたもので、以下のような知見を得ている。

- (1) 塩化ベンジルとエチレンオキシドとの反応に対して効果的な溶媒効果を見出し、それを利用したエチレンオキシドの挿入による β -クロロエチルベンジルーテルの一段階合成法を確立している。
- (2) 長鎖脂肪族ハロゲン化合物とエチレンオキシドからの β -ハロゲノエチル長鎖アルキルーテル誘導体の合成に成功し、さらに長鎖第一級ハロゲン化合物と長鎖第二級ハロゲン化合物の反応性の相違を解明している。
- (3) ハロ酢酸エステルへのエポキシドの開環挿入反応による新規な β -ハロゲノエーテル誘導体の合成法を開発し、さらに置換エポキシドの開環方向に対する置換基や触媒系の影響を明らかにしている。
- (4) カルボニル化合物とエポキシドとの反応による1,3-ジオキソラン化合物の新しい合成法を開発するとともに、系の違いによる非対称1,3-ジオキソランの立体異性体の選択的合成に対する効果を明らかにしている。

以上の結果はこれまで主として活性な水素をもつ化合物との反応がなされてきたエポキシドについて、活性な水素をもたないハロゲン化合物やカルボニル化合物に対する新しい反応を見出し、これまで合成が困難であった β -ハロゲノエーテル誘導体や、1,3-ジオキソラン誘導体の合成法を確立したもので、多くの興味ある学術的知見を得ている。

また合成された β -ハロゲノエーテル誘導体や1,3-ジオキソラン誘導体は界面活性剤中間体としてまた広くファインケミカルズの間mediateとして広範な応用が期待されるものであり、その成果は有機工業化学や有機合成化学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。