

Title	相関移動触媒条件下でのエピクロロヒドリンの反応及び反応生成物の利用に関する研究
Author(s)	顧, 学平
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36427
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【2】

氏名・（本籍）	と 顧	が 学	べい 平
学位の種類	工 学	博 士	
学位記番号	第 8 6 4 1	号	
学位授与の日付	平成元年3月24日		
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	相関移動触媒条件下でのエピクロロヒドリンの 反応及び反応生成物の利用に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 岡原 光男 教授 米山 宏 教授 足立 吟也 教授 永井 利一 教授 野村 正勝 教授 池田 功 教授 城田 靖彦		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は相間移動触媒の条件下エピクロロヒドリンの反応性、反応メカニズム及び反応生成物の利用に関する研究成果をまとめたもので、序論、本文9章及び結論からなっている。

第1章では、相間移動触媒存在下、エピクロロヒドリンとジオール類の反応により、簡単かつ高収率でジグリシジルエーテルを得る方法を見出し、収率に影響する因子を明らかにしている。

第2章では、オリゴエチレングリコールジグリシジルエーテルから二鎖型クラウンエーテルの合成と、その二分子膜形成能について述べている。

第3章では、相間移動触媒存在下での、エポキシドと塩化物からの trans-アリアルエーテルの立体選択的合成歩を見出している。

第4章では、第四アンモニウム塩を用いる塩化物のエポキシドへの位置選択的付加反応を解明している。

第5章では、相間移動触媒反応条件下での、アルドール縮合反応過程における位置及び立体選択的アルキル化について述べている。

第6章では、相間移動触媒条件下、グリシジルエステル及びエーテルと脂肪酸から1,3-ジアシルグリセリン及び関連化合物の簡便な合成法の開発について述べている。

第7章では、相間移動触媒条件下、エピクロロヒドリンとクロロメチルメチルエーテルとの反応により簡単に得られる1,3-ジクロロ-2-プロピルメトキシメチルエーテルはアルコール類に対して優れたアセトニル化剤であることを明らかにしている。

第8章では、新しいアセトニル化試薬である2-クロロメチル-3,5-ジオキサヘキセン-1 (C D O H) の開発及び活性プロトンを含む化合物のアセトニル化について検討している。また、この試薬を用

いて, dihydrojasmane の簡便な合成法を開発している。

第9章では, ルイス酸の存在下, 2-クロロメチル-3,5-ジオキサヘキセン-1について見出した新しい1,3-分子内転位反応を利用して一連の置換ビニルアルコキシメチルエーテルから1-置換-4-アルコキシブタン-2-オンが簡便に得られることを見出している。

結論では, 本研究で得られた知見を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は相間移動触媒を用いてエピクロロヒドリン及びその関連化合物から新しい機能化合物, 機能材料を開発する目的で行われた研究結果をまとめたもので, その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) エピクロロヒドリンを塩基及び第四アンモニウム塩の存在下, オリゴエチレングリコール類と反応させて, 従来合成が難しかったオリゴエチレングリコジグリシジルエーテル類を高収率で合成する方法を開発している。また得られたジグリシジルエーテルから二つの長鎖基をもつ新しいクラウン化合物を合成して, これらが二分子膜形成能を持つことを明らかにしている。
- (2) 塩基及び第四アンモニウム塩存在下, エピクロロヒドリン, グリシジルスルフィドなどのエポキシド類とハロゲン化アルキルから, trans-アリアルエーテル類が高収率で立体選択的に得られる新しい反応を見出している。また同様の条件下アルデヒド類との反応では, アルドール縮合反応過程において, 位置及び立体選択的なアルキル化が起こることを明らかにしている。
- (3) エピクロロヒドリンと反応性に富むハロゲン化アルキルを第四アンモニウム塩存在下塩基を用いずに反応させると, 位置選択的な新しい反応が起こることを見出している。すなわちクロロメチルメチルエーテルとエピクロロヒドリンの反応ではクロロアニオンのエポキシドへの求核攻撃によって1,3-ジクロロ-2-プロピルメトキシメチルエーテルが得られ, さらにこれを塩基と反応させることによって2-クロロメチル-3,5-ジオキサヘキセン-1 (CDOH) が生成することを明らかにし, これらの化合物がアセトニル化試薬として役立つことを見出している。
- (4) CDOH及びその誘導体がルイス酸存在下, 1-置換-4-アルコキシブタン-2-オンを生成する新しい1,3-分子内転位反応を見出し, その機構を解明している。

以上のように本論文はエピクロロヒドリン及び関連化合物についていくつかの新しい反応を見出し, それらの応用に関して基礎的な知見を与えたもので, その成果は有機合成化学, 有機工業化学分野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。