



Title	光を用いる有機合成反応に関する研究
Author(s)	志摩, 健介
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28527
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

【 4 】

氏 名・(本籍)	志 摩 健 介
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 415 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 3 月 25 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	光を用いる有機合成反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主 査) 教 授 堤 繁 (副 査) 教 授 八 浜 義 和 教 授 小 森 三 郎 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 守 谷 一 郎 教 授 三 川 礼 教 授 船 久 保 英 一 教 授 石 野 俊 夫 教 授 松 田 住 雄 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 青 武 雄 教 授 桜 井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

近年、有機合成化学工業、特に石油化学工業の発展は著しいが、最近における有機合成法を概観してみると、次第に高压法から低压法へ、固体触媒から均一系触媒へ、更にフリーラジカルを用いる合成法へと進展しているように思われる。そして、無尽蔵に存在する太陽光線のエネルギーを化学反応に利用することは、放射線の化学工業への利用と共に重要な問題である。堤研究室においては、数年来、フリーラジカルを用いる合成反応特に光化学反応について合成的見地にたつての基礎研究が行なわれている。本研究もその一環として行なわれたものである。ケトン、アルデヒド、エーテル、炭化水素類の有機合成方面への利用の観点から、炭化水素、エーテル溶媒中での、ケトン、アルヒドの光化学反応によって、他の方法では合成困難な新化合物を含む種々のカルビノール類を合成すること、エステル類の光に対する挙動を調べることが目的としたものである。

第1編においては、炭化水素溶媒中での、光によって活性化されたアセトンの挙動について検討された。

第1章では、後章のスタンダードとして、シクロヘキサンを選び、低压水銀灯照射下でのアセトンの光化学反応の詳細を研究した。反応生成物として、イソプロピルアルコール、ピナコール、ジメチルシクロヘキシルカルビノール、ビスシクロヘキシルが得られることを認めた。生成物から、以上の反応は、ジメチルヒドロキシメチルラジカルを経て進むと考えられ、これを確かめるため、シクロヘキサン中でのイソプロピルアルコールの光化学反応を行ない、これを確かめた。ついで、石油化学において大量に得られるトルエンの利用の点から、メチルシクロヘキサンを溶媒に選び、この中でのアセトンの光化学反応によって、合成ゴムの重要な反応開始剤として知られる P-メンタンヒドロペルオキシド合成の可能性を検討した。即ち、メチルシクロヘキサンの 4 位にジメチルヒドロキシメチルラジカルを導入出来れば、この酸触媒下、過酸化水素酸化によって容易に P-メンタンヒドロペルオキシドが得られるからである。P-メン

タンヒドロペルオキシドの原料として有用なジメチルメチルシクロヘキシルカルビノールがメチルシクロヘキサン中でのアセトンの光化学反応によって得られることを確かめた。

第2章では、高圧水銀灯を使用し、シクロヘキサン、シクロペンタン中でのアセトンの光に対する挙動を検討した。この場合、自動酸化の場合と同じく、5員環は6員環に比べて非常に反応しにくいことが認められた。また、低圧、高圧両水銀灯照射の場合、同じ生成物が得られることを認めた。

第3章では、前章迄の基礎的研究をもとにして、ジメチルヒドロキシメチルラジカルを有機合成に応用することを目的として、ラジカル反応に対して α -位が活性なテトラリンを水素供給溶媒に選び、この中でのアセトンの光化学反応によって、他の方法ではかなり合成困難なジメチル α -テトラリルカルビノールが一段階でかなりの収量で純粋に得られた。

第2編では、水素供給溶媒として、より活性と考えられるエーテル類を選び、アセトン、メチルエチルケトン、プロピオンアルデヒドから得られる同様なラジカルを有機合成に応用することを試みた。そして、他の方法では合成困難または不可能なカルビノール類を合成することを目的とした。これらの化合物中には、現在迄合成されていないものも含まれている。

第1章では、ジオキサンを水素供給溶媒に選び、この中でのアセトンの光化学反応によって、他の方法では合成困難な新化合物ジメチルジオキサニルカルビノールを容易にかつかなりの収量で合成することに成功した。

第2章では、テトラヒドロフランを溶媒に選び、アセトン、メチルエチルケトンとの光化学反応によって、新化合物ジメチル α -テトラヒドロフリルカルビノール、メチルエチル α -テトラヒドロフリルカルビノールがかなりの収量で容易に合成された。

第3章では、ジエチルエーテルに応用してアセトンとの反応によって、2-エトキシ3-ヒドロキシ3-メチルブタンを合成した。

第4章では、ケトンのかわりに、アルデヒドを使用し、テトラヒドロフラン中でのプロピオンアルデヒドの光化学反応を行なった。アルデヒドは、ケトンの場合より、反応生成物が複雑であるが、同様に、エチル α -テトラヒドロフリルカルビノールが容易に得られた。また、この場合、テトラヒドロフランの二量体が生成しないことも確かめられた。

第3編においては、光に対して複雑な挙動を示すことが知られているエステル類のうち最も簡単なギ酸メチルを用いて、これのシクロヘキサン中での光に対する挙動を検討した。反応生成物として、ホルムアルデヒド、シクロヘキシルカルビノール、ビスシクロヘキシルが得られることから、ギ酸メチルの光に対する反応の第1段階は、アシル—酸素結合の切断であり、かくして生成した $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\cdot$ および $\cdot\text{OCH}_3$ からホルムアルデヒドが生成し、さらに光によって活性化されたホルムアルデヒドとシクロヘキサンからシクロヘキシルカルビノールが生成すると結論された。

以上、著者は、光を積極的に有機合成に利用することを目的として、石油化学との密接な関連のもとに、アセトン、メチルエチルケトン、プロピオンアルデヒドの水素供給溶媒中での光に対する反応によって、他の方法では合成困難な新化合物を含むカルビノール類の新しい合成法を確立した。これらのカルビノール類は酸触媒下、過酸化水素酸化によって容易にヒドロペルオキシドが得られることから、ヒドロペ

ルオキシド合成の原料として重要なものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

従来光照射の下に有機合成反応を行なわしめることは数多く研究されているが、工業化されたものは極めて少ない。これは反応速度が遅いこと、工業化のときの光源装置について難点があることが主な原因であると考えられる。

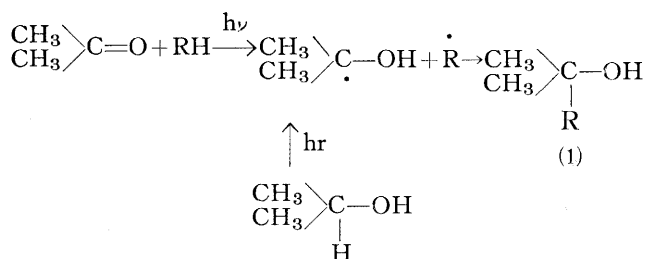
ところで最近に至り、6-ナイロンの主原料であるシクロヘキサノン-オキシムをシクロヘキサンと塩化ニトロシルとから1段で合成する方法が工業的に進展しつつあり、また従来方法では至難とされていた反応が光照射または γ 線、加速電子によって容易に進行することが見出され、光化学反応が今後の合成化学の新しい武器としてクローズ・アップされつつある。

本論文は紫外線照射の下に、ジメチルメチロール基を活性水素をもったシクロヘキサン、シクロペンタンなどのナフテン、鎖状および環状エーテルに導入することを主目的として行なったもので、緒論、本文3編および結論からなっている。

このジメチルメチロール基のRHに対する導入は従来グリニヤール試薬にアセトンに作用させる方法によったわけであるが、著者の方法によるとRHとアセトンまたはイソプロピルアルコールとの反応によって1段で目的物を得ることができる。

第1編は3章からなり、RHとしてシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、テトラリンを用い、アセトンまたはイソプロピルアルコールとの光化学反応によるジメチルメチロール基の導入に関するものである。

そしてアセトンを用いてもイソプロピルアルコールを用いても同様な生成物が得られることを確め、反応はつぎのように進むとしている。



しかしてシクロヘキサンのときには(I)に相当するものの収率はアセトンのとき11.1%、イソプロピルアルコールのとき39.5%を得ている。

一方メチルシクロヘキサンのときには(I)に相当するものの収率はアセトンのとき12.9%、イソプロピルアルコールのとき30.4%であった。

つぎにシクロペンタンについて検討し、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのときに比べて、極めて反応が遅いことを確めた。

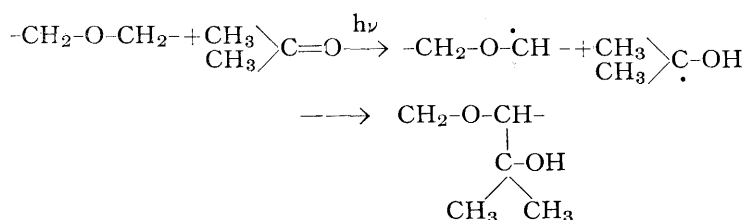
さらにテトラリンについて研究を進め、(I)に相当するジメチル- α -テトラリルカルビノールを30.2

～37.0%の収率で得ている。

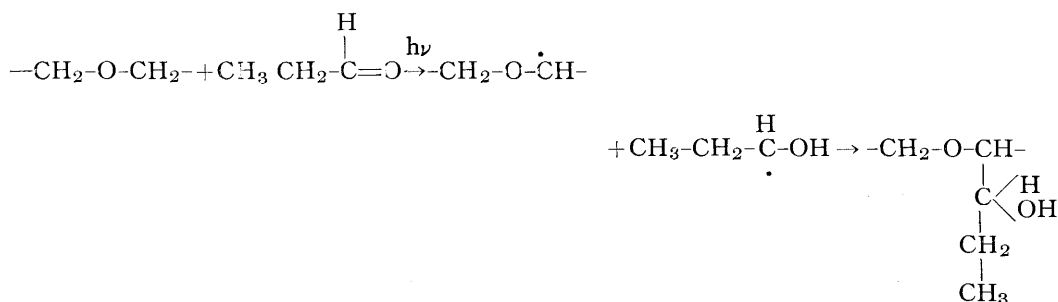
なお、上記のときに生成したR-R, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagup \\ \text{C}-\text{C} \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{HO} \end{array}$ \ominus 生成についても詳細検討している。

第2篇はジオキサン、テトラヒドロフランのような環状エーテルおよび鎖状のジエチルエーテルに対してアセトン、メチルケトンのようなケトン類およびプロピオンアルデヒドを光化学反応せしめた結果について述べている。

しかしてこのような環状および鎖状のエーテルにおいては酸素原子の隣りの炭素についている α -水素がとれ易く、よってアセトンとの光化学反応においては

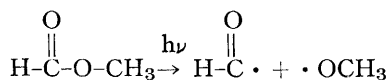


のようにしてジメチルメチロール基が導入されることを確認した。アセトンのかわりにメチルエチルケトンを用いるとメチルエチルメチロール基が $\left(\begin{array}{c} \text{C} \text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right) \text{C} \cdot$ が導入される。一方プロピオンアルデヒドのときには

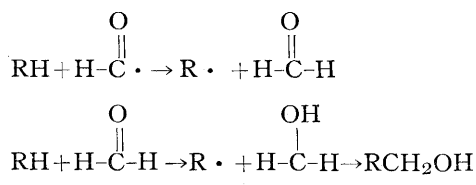


のようにしてエチルメチロール基を導入することに成功している。

第3篇はギ酸メチルの光化学反応について述べており、この化合物は紫外線照射によって



このときRHが共存すると



のようにしてメチロール基がRHに導入されることを確認した。たとえばシクロヘキサンを用いるとシク

ロヘキシルカルビノールが得られる。

以上要するに、従来グリニヤール試薬その他の厄介な方法によって行なわれていたメチロールまたはその誘導体の合成が著者の研究によって著しく簡易化され、光照射法によって1段で合成可能となったわけで、得られたメチロール化合物は酸の存在の下に過酸化水素を作用させることによって新しい重合開始剤としてクローズアップされつつあるハイドロパーオキシド、パーオキシドの合成原料として貴重なものであり、工業的応用は今後の研究に待つところ多いがこの方面の工業的基礎を確立せしめた点から見て、この論文は博士論文として十分に価値あるものと信ずる。