



Title	光カルボキシル化反応に関する研究
Author(s)	朴, 鐘震
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29057
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)	朴	鐘	震
	ばく	ちよん	じん
学 位 の 種 類	工	学	博 士
学 位 記 番 号	第	8 5 5	号
学位授与の日付	昭 和 41 年 2 月 26 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	光カルボキシル化反応に関する研究		
論 文 審 査 委 員	(主査)		
	教 授	堤	繁
	(副査)		
	教 授	大河原六郎	教 授 小森 三郎 教 授 松田 住雄
	教 授	新良宏一郎	教 授 戸倉仁一郎 教 授 守谷 一郎
	教 授	桜井 洸	教 授 三川 礼 教 授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は 4 編, 15 章, 緒論および結論よりなっている。本論文に述べられた内容を要約するとつぎのようになる。

緒論においては, 近年著しく発展した石油化学工業によって供給される莫大な量のアルカン類およびオレフィン類に直接的に官能基を導入せしめ, より価値高い化合物を合成するのに, フリーラジカルを用いる反応がすぐれており, かつそのエネルギー源として光が最もすぐれている事などを述べた。

第 1 編ではこれまでほとんど知られていなかったエトキシカルボニルラジカルの反応性を知る為にクロロギ酸エチルの光分解をとりあげ, その初期過程を検討する事によって, この光分解はエトキシカルボニルラジカルの簡便なる生成手段である事を明らかにした。

すなわち, 第 1 章において, クロロギ酸エチルの光分解によってえられる気体生成を定量する事によって, その初期過程において炭素—塩素結合の切断が選択的に起こる事を明らかにした。

第 2 章においては, 種々の炭化水素溶媒中での光分解による気体および液体生成物を検索する事によって, カルボキシル化反応の機構およびエトキシカルボニルラジカルの反応性が明らかにされた。すなわち, すべてのカルボキシル化された生成物に連鎖反応は関与していなかった。また, エトキシカルボニルラジカルは二量化しうる寿命をもたないが, シクロヘキシルラジカルとカゴ溶媒中でカップリングしうる寿命をもち, また, 二重結合に対しては早く付加し, 分解が抑制された。また, エトキシカルボニルラジカルはベンゼンに対して若干の付加能力をもつと判断された。

第 2 編では第 1 編のカップリングによるカルボキシル化と対応して, ラジカル連鎖反応のおこりうる系をえらんだ。シュウ酸クロリドによるシクロヘキサンのカルボキシル化において, その連鎖移動

過程は明らかでなかったが、著者はクロログリオキシル酸エチルをカルボキシル化剤として用いる事によって、連鎖過程を明らかにした。

第1章においては、シクロヘキサン中でのクロログリオキシル酸エチルの光および過酸化ベンゾイル誘引反応が検討された。反応によってえられた生成物を検索する事によって、連鎖移動過程はシクロヘキシルラジカルによるクロログリオキシル酸エチルの酸クロリド側のカルボニル炭素上への攻撃であると結論された。また、クロログリオキシル酸エチルの炭素—塩素結合およびカルボニル—カルボニル結合の結合強度を比較する事から、シクロヘキサンカルボン酸クロリド（収率、49～51%）がシクロヘキシルグリオキシル酸エチル（収率、2～6%）よりも多く生成する事が説明された。

第2章においては、シクロヘキセンおよびトルエン中での光誘引反応が検討された。すなわち、生成物中に酸クロリドがほとんど存在しない事から、3-シクロヘキセニルラジカルおよびベンジルラジカルはクロログリオキシル酸エチルを攻撃できず、したがって、これらの系では連鎖反応は起らないと結論された。

第3編では、第1編および第2編の結果にもとづき、オレフィンとクロログリオキシル酸エチルとの光誘引反応によって直接的に1,2-ジカルボン酸誘導体が合成される可能性を示した。すなわち、オレフィンとして1-ヘキセン、1-オクテン、ノルボルネンおよびシクロヘキセンなどを用いた場合、いずれにおいてもジカルボン酸誘導体が10～30%の収率でえられた。この誘導体はそのひとつのカルボキシル基はエチルエステルとなっており他は酸クロリドである構造をもつ事がわかった。

ノルボルネンの場合にトランス-1,2-ジカルボン酸誘導体のみが生成し副生成物はエキソ-ノルボルナン-2-カルボン酸エチルであった事、およびシクロヘキセン中でシュウ酸クロリドを光分解しても酸クロリドが生成しなかった事などから反応機構が明らかにされた。すなわち、この反応はクロログリオキシル酸エチルの光分解またはその他によって生成するエトキシカルボニルラジカルがまずオレフィンに付加し、付加によって生成したラジカルが次にクロログリオキシル酸エチルを攻撃して1,2-ジカルボン酸誘導体を与えるラジカル連鎖反応であるとされた。

第4編では、転移の形式を伴うカルボキシル化反応がとりあげられた。すなわち、炭酸エチルアリルの光転移反応によって、全く新しい芳香族ヒドロキシカルボン酸エチルエステルの合成法が確立された事を述べた。

第1章では、炭酸エチルフェニルの種々の溶媒中での光反応が検討された結果、酢酸およびエタノールが良好な溶媒であり、これらの溶媒中ではかなりよい収率でサリチル酸エチルとパラヒドロキシ安息香酸エチルがえられる事がわかった。

第2章ではフリーデルクラフツ触媒による反応を記述した。すなわち、条件を種々えらび、触媒として、最も一般的な塩化アルミ、最も強いルイス酸である臭化アルミおよび温和なルイス酸である三フッ化ホウ素エーテル化物などを用い反応せしめたが、いかなる場合にも転移生成物はえられなかった。

第3章においては、種々の置換基を有するフェニルエステルおよび α -ナフチルエステルの光反応について述べた。置換基としてパラ-メトキシ、パラ-、メタ-、およびオルト-メチル、パラ-フェニルならびにパラ-アセチルなどをもつフェニルエステルおよび α -ナフチルエステルは光によっ

て相当する置換基をもったオルトまたはパラヒドロキシ安息香酸エチルエステルを与えた。置換基としてニトロ、クロロおよびカルベトキシ基などを有するフェニルエステルでは転移生成物はほとんど認められなかった。

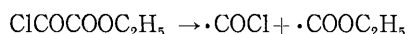
第4章および第5章ではこの転移反応の反応機構が検討された。すなわち、転移は炭酸エステルの光分解によって生成したフェノキシエトキシカルボニルのラジカル対のカゴ溶媒中での再結合反応によると結論された。

論文の審査結果の要旨

本論文は紫外線照射の下に $\cdot\text{COOR}$ および $\cdot\text{COCl}$ の導入を試みたもので、緒言、本文4編および結論からなっている。

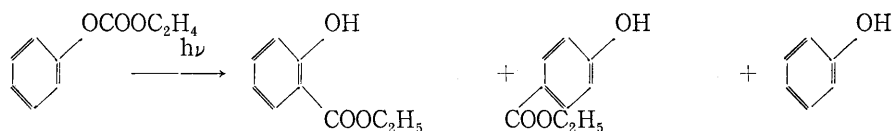
最近光化学反応が工業的方面に導入され、たとえばナイロンの原料が塩化ニトロシルとシクロヘキサンとから光化学的に工業的に生産されつつあるが、 $\cdot\text{COOR}$ および $\cdot\text{COCl}$ 基の導入は従来の化学的方法では数段の方式が用いられるのに対し、光化学的には1段で進行する可能性があることを緒言において述べている。

第1編ではクロロギ酸エチルを用いた結果、シクロヘキサンおよびシクロヘキセンに対して $\cdot\text{COOR}$ が導入される可能性を認め、第2編においてはクロロギ酸エチルの代りにクロログリオキシル酸エチルを用いた結果



のようにして、 $\cdot\text{COCl}$ と $\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ とを生成し、シクロヘキサンとの反応では、 $\cdot\text{COCl}$ の導入されたものが主生成物であった。シクロヘキサンの代りにトルエン、シクロヘキセンを用いた結果、前者のときにはフェニル酢酸エチルが主反応生成物であり、2重結合をもっているシクロヘキセンのときにはシクロヘキサンカルボン酸エチルの他に、ヘキサヒドロフタル酸誘導体がえられる事を認めた。

よって第3編においては1-ヘキセン、1-オクテン、ノルボルネンなどオレフィンを試料とした結果、何れのときにも2重結合に対して、 $\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ と $\cdot\text{COCl}$ が共に導入されることを確認している。第4編は転位の形式を伴うカルボキシ化反応として炭酸エチルアリルエステルの光化学的転位を行なったもので



のように反応が進むことを認めている。

結論では上記の結果を総括している。

本論文は従来数段の化学的方法によって行なわれていた $\cdot\text{COOR}$ と $\cdot\text{COCl}$ の導入を光化学的な1段方式によって成功させたもので、特に不飽和 $\text{C}=\text{C}$ に二つのカルボキシ基の導入を可能ならしめたことは、今後この方面の工学的基礎に対して大きな寄与をなすものと確信される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。