

Title	環状ケトンの化学反応性に関する基礎的研究
Author(s)	戸嶋, 直樹
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29242">https://hdl.handle.net/11094/29242</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【 14 】

氏名・(本籍)	戸	嶋	直	樹
	と	しま	なお	き
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1200	号	
学位授与の日付	昭和42年3月28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	環状ケトンの化学反応性に関する基礎的研究			
論文審査委員	(主査)	教授 守谷 一郎		
	(副査)	教授 小森 三郎 教授 吉川 彰一 教授 三川 礼		
		教授 松田 住雄	教授 堤 繁	教授 大河原六郎
		教授 阿河 利男	教授 戸倉仁一郎	教授 新良宏一郎
		教授 角戸 正夫	教授 大竹 伝雄	教授 桜井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環状ケトン、とくに不飽和環状ケトンの光化学反応を中心とした化学反応性を、組織的かつ系統的に研究し、新しいこの分野の合成反応の発見と開発を目的として行なった結果を記述したもので、緒論、本文三編および結論からなっている。

緒論においては、環状ケトンの化学反応の特性につき考察を加え、本論文を構成する研究の目的を明らかにしている。

第1編においては、まず、シクロプロペノンの金属が関与する反応について研究している。イオン反応がし易いと考えられるジフェニルシクロプロペノンと、シクロペンタジエニルマグネシウムブロミドなどとのグリニャール反応で、相当するカルビノールを生成せず、予期に反して、三種のベンゼン誘導体を得ている。さらに、この反応を詳細に検討し、この反応は、むしろラジカル反応であり、生成物はピナコール型中間体を経て、さらに転位して生成したものであることを明らかにしている。一方、ラジカル反応を容易に起こすと考えられる光化学反応を、ジフェニルシクロプロペノンに対して行なうと、脱カルボニルし、金属の関与する場合とは異なったラジカル反応を起こすことを見出ししている。

第2編では、シクロペンタジエノンの種々の反応条件下での光化学反応を検討し、新しい酸化還元反応を発見したことを述べている。すなわち、テトラフェニルシクロペンタジエノンを、イソプロピルアルコール中で、窒素気流下、紫外線照射を試みている。この反応から、シス-スチルベン骨格がフェナントレン骨格に酸化環化すると同時に、カルボニル基がメチレンに、または不飽和結合が飽和結合に還元された生成物が得られることを認めている。このような反応は未知の反応であり、酸化剤の存在しない系における新しい型の光酸化還元反応である。この反応に関連して、さらにその他の類似化合物の光化学反応を研究している。その結果、この酸化還元反応は、窒素ガス中に含まれる微量

の酸素に無関係であること、プロチック溶媒が好ましいこと、さらにカルボニル基の存在が必要であることを明らかにしている。以上の結果から、この反応に対して、次に示す機構を提出している。すなわち、 $n \rightarrow \pi^*$  励起一重項状態を経て、カルボニル基が水素を引き抜いて酸化し、この水素が二重結合またはカルボニル基を還元する。

第3編では、シクロペンテノン誘導体、たとえば2,3,4,5-テトラフェニル-2-シクロペンテン-1-オン、3,4-ジフェニル-3-シクロペンテン-1-オンなどについて検討し、二重結合とカルボニル基の共役性が、光反応に及ぼす影響を明らかにしている。さらに非共役環状ケトンで、カルボニル基の $\alpha$ 位にメチル基を導入した化合物では、環化と共に、脱カルボニルした生成物を与える新しい光化学反応を発見している。

結論では、本文で得られた結果を総括している。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は環状ケトンの化学反応性に関するもので、イオン反応し易いと考えられる、シクロプロペノンのグリニャール反応において、意外なことに、ベンゼン誘導体が生成することを発見している。さらにこの反応を詳細に検討して、この反応がラジカル反応であることを明らかにしている。ついで、ラジカル反応を容易に起こすと考えられる光反応を、シクロプロペノンに対して行ない、グリニャール反応の時とは異なった新しい型の脱カルボニル反応を見い出している。

とくに本論文の特長とするところは、不飽和五員環ケトンたとえばテトラフェニルシクロペンタジエノン、2,3,4,5-テトラフェニル-2-シクロペンテン-1-オン、3,4-ジフェニル-3-シクロペンテン-1-オンなどの光照射で、全く新しい酸化還元反応を発見したことである。この光化学反応は、分子内にカルボニル基を必要とし、主としてプロチック溶媒中でのみ認められる。

以上、環状ケトンの光反応を中心とした化学反応性を検討して、合成化学上でのいくつかの新しい反応の発見と開発に成功したことは、この方面の学術ならびに工業の進歩発展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。