



Title	シクロプロペン誘導体の合成及びその化学反応に関する研究
Author(s)	小幡, 成美
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29245
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 1 】

氏名・(本籍)	小 幡 成 美
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 9 7 9 号
学位授与の日付	昭 和 4 1 年 4 月 2 8 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	シクロプロペン誘導体の合成及びその化学反応に関する 研究
論文審査委員	(主査) 教 授 守 谷 一 郎 (副査) 教 授 堤 繁 教 授 小 森 三 郎 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 松 田 住 雄 教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 三 川 礼 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 桜 井 洸 教 授 大 竹 伝 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機合成化学的にも、工業化学的にも極めて重要な意味をもっている小員環化合物、特にシクロプロペン誘導体の合成法、化学的挙動、物理化学的性質等について研究した結果を記述したものであり、緒論、本文5章、及び結論から成っている。

緒論においては、小員環化合物であるシクロプロペン誘導体が工業的に重要な役割を演じつつあるのに反し、更に大きな歪を持っていると考えられるシクロプロペンの化学は未開拓の分野を多く含んでいることを指摘し、これら小員環化合物の基礎的な研究が有機合成化学上及び工業化学上必要欠くべからざるものであることを強調している。

第1章においてはカルベンの出発物質である種々のジアゾ化合物を合成し、特にジアゾカルボン酸エステル合成において、従来の合成方法を改良し、新しいジアゾ化合物の合成方法を確立している。

第2章ではジアゾ化合物の分解により生成するカルベンの三重結合への付加反応を研究し、新しい種々のシクロプロペン誘導体を合成している。特に今まで合成が困難であり、多くの段階を経て合成されていたアシルシクロプロペン誘導体を一段階で合成する新しい合成方法を確立している。

第3章、第4章ではアシルプロペン誘導体の種々の化学反応を研究し、シクロプロペニルカルベンの反応においては、シクロプロペン環が環開裂する新しい反応を見出し、更に生成物の単離確認を行なってシクロプロペン環に隣接するピラジカルの反応機構を明らかにしている。

又アシルシクロプロペン誘導体の光化学反応においてもトリシクロヘキサン中間体を経てベンゼン誘導体を生成する新しい転移反応を見出し、その反応機構についても明快な結論をえている。

第5章においてはシクロプロペン骨格の物理化学的性質を検討し、化学反応性との関係についての知見をえるため、種々のシクロプロペン誘導体の赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトル及びシクロプロペンカルボン酸の解離定数の測定等をおこなっている。その結果従来考えられていた三員

環化合物の反応における反応性支配因子である共役性よりはむしろシクロプロペン骨格は、 σ -結合を通じて強い電子供与性をもっていて、その結果種々の特殊な化学反応を誘起するとの結論をえている。結論では上記の結果が総て総括されている。

論文の審査結果の要旨

本研究ではシクロプロペン誘導体を合成し、その化学反応、物理化学的特性について次のような結論をえている。

(1) シクロプロペン誘導体、特にアシルシクロプロペン誘導体をカルベン反応を用いて一段階で合成する新しい合成方法を確立している。

(2) アシルシクロプロペン誘導体の種々の化学反応を行ない、新しい転移反応を見出している。即ちシクロプロペニルカルベンの反応及びアシルシクロプロペン誘導体の光化学反応においては、シクロプロペン環が特異な挙動を示すことを明らかにしている。特に光化学反応においてはベンゼン誘導体へ導かれる中間体を単離確認し、学問的に貴重な知見をえている。

(3) シクロプロペン誘導体の赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトル及びシクロプロペンカルボン酸の解離定数の測定等によりシクロプロペン骨格が強い電子供与性を持っているという物理化学的特性を明確にしている。

これらの研究結果は小員環化合物の化学の進歩に貢献したのみならず、工業化学への応用の基礎をきづいたものである。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。