

Title	シアノおよびクロル化合物の光反応による合成化学的研究
Author(s)	重光, 靖郎
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29254">https://hdl.handle.net/11094/29254</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

【 8 】

氏名・(本籍)	重 光 靖 郎
	しげ みつ やす お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 1 9 4 号
学位授与の日付	昭 和 4 2 年 3 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	シアノおよびクロル化合物の光反応による合成化学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 堤 繁 (副査) 教 授 小 森 三 郎 教 授 三 川 礼 教 授 松 田 住 雄 教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 吉 川 彰 一 教 授 阿 河 利 男 教 授 角 戸 正 夫 教 授 桜 井 洸 教 授 守 谷 一 郎 教 授 大 竹 伝 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ギ酸エチル誘導体およびアシルシアニドの光化学反応によって反応性に乏しい炭化水素に有機合成化学上重要な諸官能基を一段階で直接導入する新しい素反応の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4編および結論からなっている。

緒論においては、光化学反応が合成反応としてもつ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、新しく見出された光エトキシカルボニル化について述べている。すなわち、シクロヘキサン中におけるギ酸エチル誘導体 (RCOOEt) の光分解で  $R=CN, Cl$  のとき、本エトキシカルボニル化反応が比較的円滑に進行することを認めている。

つぎにシアノギ酸エチルの光分解によるトルエン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタンなどの芳香族炭化水素のエトキシカルボニル化がかなりの好収率で進行することを述べている。

第2編では、アシルシアニド (RCO-CN) の光分解による炭化水素のアシル化について述べている。すなわち、シクロヘキサン、トルエン、ジフェニルメタンなどの炭化水素のアセチルシアニド、プロピオニルシアニドおよびベンゾイルシアニドの光分解によるアシル化が比較的好収率で進み、本光アシル化反応の初期過程はカルボニル基の  $n-\pi^*$  遷移による光励起であることを明らかにしている。

第3編は、以上前編でえられた知見に基き、アセチルシアニドのオレフィンへの新しい付加反応を開発したことを述べている。すなわち、 $\alpha$ -水素をもたないオレフィンとして、1,1-ジフェニルエチレンをえらび、アセチルシアニドの光付加反応を行なわしめ、52%の収率でシアノ基を有する新しいオキセタン、1-メチル-1-シアノ-2,2-ジフェニルトリメチレンオキシドを得ることに成功している。このオキセタンは従来のもとは異なり、酸に対して非常に安定で、アルカリ性ではトリメチレンオキシド環を残したままシアノ基のみが加水分解されることを確めている。同様な反応は  $\alpha$ -メチルステレン

ン、ノルボルネン、2-メチル-2-ブテンなどのオレフィンに対しても円滑に進行することを述べている。

第4編は、アセトン-tert-ブチルハイポクロライト-エチレン系のテロメリゼーションに関するもので、二官能基を有する新しいテロマーの生成を確めている。

結論では、本文の内容を総括している。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、従来多段階の化学反応によって目的が達成されていたエトキシカルボニル基の炭化水素への導入をギ酸エチル誘導体 ( $\text{RCOOEt}$ ,  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ) を用いる光化学反応によって1段で行なわしめることに成功し、ついで光照射の下にアシルシアニドをシクロヘキサン、トルエン、ジフェニルメタンなどの炭化水素 ( $\text{R}'\text{H}$ ) と反応せしめて  $\text{RCOR}'$  形のケトンを生成せしめる新しい反応を開発している。

特に本論文の特長とするところは、 $\alpha$ -水素をもたないオレフィン、たとえば、1,1-ジフェニルエチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ノルボルネン、2-メチル-2-ブテンなどに対するアセチルシアニドの光付加反応によってシアノ基を有する新しいオキセタンが生成する事実を見出したことで、このオキセタンは酸に対して安定で、またアルカリによってシアノ基のみが加水分解される特長をもっている。

以上、有機シアノおよび塩素化合物を用いた光化学反応によって合成化学の新しい素反応の開発に成功したことは、この方面の工学的基礎の進歩に貢献したものであり、よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。