



Title	α , β -不飽和カルボニル化合物とオレフィンの光付加反応に関する研究
Author(s)	原, 三千雄
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29565
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

【 25 】

氏名・(本籍)	原 三 千 雄 はら み ち をと
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 4 4 0 号
学位授与の日付	昭 和 4 3 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
学位論文名	α, β-不飽和カルボニル化合物とオレフィンの光付加反応 に関する研究
論文審査委員	(主査) 堤 繁 (副査) 教授 松田 住雄 教授 小森 三郎 教授 新良宏一郎 教授 戸倉仁一郎 教授 大河原 六郎 教授 角戸 正夫 教授 吉川 彰一 教授 阿河 利男 教授 田村 英雄 教授 塩川 二郎 教授 大平 愛信 教授 守谷 一郎 教授 大竹 伝雄 教授 桜井 洸 教授 三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

近年有機光化学の進歩には著しいものがあり、従来合成困難であった化合物の合成も可能になってきている。又光化学反応は熱反応と異り、自由エネルギー増大の方向へも反応を進める事ができるので、有効な有機合成の手段と考えられる。そこで特に光化学的に興味ある化合物である α , β -不飽和カルボニル化合物を選びオレフィンとの光付加反応を検討した。

マレイン酸誘導体とノルボルネンの光付加反応により熱的に合成困難なシクロブタン誘導体が生成する事をみいだした。一般には、exo 付加体のみが得られるが、無水マレイン酸の場合には、電荷移動型錯体を中間体とする endo 付加体の生成も認められた。又この光付加反応の各種ケトンによる増感反応の研究途上、アセトンがマレイン酸ジメチルとオキセタンを与える事が認められたので、このオキセタン生成反応を各種ケトンに応用した結果アルキルケトンは、かなり収率よくオキセタンを与えるが、芳香族ケトンでは生成しない事を明らかにした。又これらのオキセタンは塩酸加水分解により収率よくラクトン酸誘導体を与えた。以上の結果は、一般には、オキセタンを生成しない電子密度の低いオレフィンに於いてもオキセタン合成が可能であり、さらにこれらがラクトン酸誘導体に誘導できる事は、今後の発展を示唆するもので非常に興味深い。

多官能性オキセタンを合成する目的で2つのカルベトキシ基を持ったケトンであるオキシマロン酸ジエチルを選び、オレフィン存在下で光照射すると収率よくオキセタンが生成した。さらにこの光付加反応では、光吸収によって生ずるオキシマロン酸ジエチルの n , π^* 三重項状態がオレフィンを求電子的に攻撃するために立体特異的にオキセタンを生成する事が示された。又この n , π^* 状態のエネルギー準位が低いためにジエン類とのオキセタン生成も認められた。この系で生成するオキセタンは酸、アルカリに対して安定であり、トリメチレンオキシド環を保持したままで反応させる事ができる。これに対して、オキシマロン酸ジエチルとオレフィンの熱反応では、全く異った配向の付加物を

与える事をみだし、これらに関する光反応の特徴を明らかにした。

α , β -不飽和ラク톤は、一般の α , β -不飽和ケトンと同様に、光付加反応により シクロブタン誘導体を与える事をみだした。しかしエチニルカルボニル化合物の光付加反応では、シクロブテン誘導体は全く得られず、スチレン類との光付加反応に於いては、ナフタリン誘導体の生成する事を明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文はオレフィンと α , β -不飽和カルボニル化合物との反応を光照射の下に行ない、数多くの新化合物の合成に成功している。まずマレイン酸ジメチルとアセトンとの光付加によってオキセタンを得、その結果を各種のアルキルケトンに応用している。しかしてこれらの反応によって生成したオキセタンの塩酸による加水分解によってラクトン誘導体を得られたことは興味深い。

つぎに多官能性オキセタンを合成する目的をもって、オキソマロンサン酸ジエチルを選び、オレフィンとの光付加反応を行ない、更に α , β -不飽和ラクトンからのシクロブタン誘導体の合成を行っている。

以上要するに、 α , β 不飽和カルボニル化合物を原料とし、オレフィンとの光付加反応によって、各種のオキセタン化合物の合成に成功し、その機構について著者の見解を明らかにしたことは、この方面の工業的進歩に寄与するものと思われ、よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。