



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 光によるオキセタンの合成とその生成機構に関する研究                                                                                                                       |
| Author(s)    | 土岐, 進                                                                                                                                           |
| Citation     | 大阪大学, 1968, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/29566">https://hdl.handle.net/11094/29566</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">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

【20】

|         |                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 土 岐 進<br>と き すずむ                                                                                                                                                                                                                              |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                                                                                                                                                                                       |
| 学位記番号   | 第 1 4 3 5 号                                                                                                                                                                                                                                   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 43 年 3 月 28 日                                                                                                                                                                                                                             |
| 学位授与の要件 | 工 学 研 究 科 応 用 化 学 専 攻<br>学位規則第5条第1項該当                                                                                                                                                                                                         |
| 学位論文名   | 光によるオキセタンの合成とその生成機構に関する研究                                                                                                                                                                                                                     |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 桜 井 洸<br>(副査)<br>教 授 小 森 三 郎 教 授 三 川 礼<br>教 授 堤 繁 教 授 戸 倉 仁 一 郎<br>教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 吉 川 彰 一 郎<br>教 授 角 戸 正 夫 教 授 守 谷 一 郎<br>教 授 田 村 英 雄 教 授 塩 川 二 朗<br>教 授 松 田 住 雄<br>教 授 大 河 原 六 郎<br>教 授 阿 河 利 男<br>教 授 大 竹 伝 雄<br>教 授 大 平 愛 信 |

論 文 内 容 の 要 旨

カルボニル化合物の有機合成方面での利用の観点から光を用いて、他の方法では合成困難な新化合物を含む種々のオキセタンを一段で合成して、その生成機構を決定し、あわせてオキセタンの生成に關係する因子を考察したものである。

第一編ではカルボニル化合物とフラン類の反応を行ない、高純度に1:1付加物のオキセタンを合成することに成功し、また2:1付加物も合成して、その構造をX線解析により決定している。これらの反応で特に次の興味あることが觀察されている。

- 1, アルデヒドの方がケトンよりも10倍以上効率よく反応する。
- 2, メチルフランに対してベンゾフェノンは選択的に置換基のある方向のみに付加するが、ベンズアルデヒド、プロピオンアルデヒドは両方に付加する。
- 3, ベンゾフェノンとフラン類の反応で置換基の電子的作用と無關係に置換基のある方向に付加する。

第二編では、このオキセタン生成の機構をベンゾフェノンとフランで代表して動力学的に研究し、バイラジカル中間体を経る機構であることを証明して、その素反応速度定数を決定している。

さらに、ベンゾフェノンとフランの1:1付加物のオキセタンとの反応を詳細に検討し、分解反応と付加反応が起っていることを見い出して、その反応機構を決定し、この分解反応は、バイラジカル中間体を経てエネルギーが移動されることによって引き起こされることを証明している。また、フランとの反応機構をフラン類に適用して、その置換基効果を定量的に考察し、置換基は電子的作用とともに、エネルギーを分散させる効果として作用するが、立体障害としてはほとんど作用しないことを認めている。

第三編では、2-メチル-2-ブテンとの反応によって、カルボニル化合物の光化学的諸性質を知

り、それらを第二編で得られた結果もあわせて、本研究で得られた問題点および、オキセタン生成に関する因子を考察している。その主なものを要約すると次の通りである。

- 1, カルボニル化合物の  $n-\pi^*$  三重項状態が関与する。
- 2, バイラジカル中間体を経る。
- 3, 主に、バイラジカル中間体の安定性、反応性により、得られるオキセタンの方向性、選択性、収量などが決定される。
- 4, 置換基は主に、電子的効果、エネルギー分散効果としてオキセタン生成に寄与する。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、カルボニル化合物とオレフィンの光化学反応により、他の方法では合成困難なオキセタンを一段で合成する方法を開拓し、バイラジカルを経る生成機構を決定して、光によるオキセタンの合成反応を体系づけたものである。

以上の結果は光を用いる合成化学ならびに工業の発展に貢献するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。