

Title	炭素陰イオン型中間体を経る有機反応に関する研究
Author(s)	城田, 靖彦
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29581">https://hdl.handle.net/11094/29581</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>〉</a> をご参照ください。

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

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

Osaka University

氏名・(本籍)	城 田 靖 彦 しろ た やす ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 4 3 1 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 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文名	炭素陰イオン型中間体を経る有機反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 戸 倉 仁 一 郎 (副査) 教 授 堤 繁 三 郎 教 授 小 森 三 郎 教 授 松 田 住 雄 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 三 川 利 礼 教 授 角 戸 正 夫 教 授 吉 川 彰 一 郎 教 授 阿 河 利 男 教 授 田 村 英 雄 教 授 塩 川 二 朗 教 授 大 平 愛 信 教 授 守 谷 一 郎 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 桜 井 洸

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はカルボアニオン型中間体を経る新しい反応系を開発し、カルボアニオン型中間体の生成と挙動に関して知見を得ることを目的として系統的な研究をおこなった結果を記述したもので5章からなっている。

第1章の緒論では本研究の意義および研究分野に占める位置が概説されている。

第2章(4節からなる)では $\alpha$ 位がハロゲン原子で置換されたカルボアニオン型中間体の重合反応への応用が検討されている。すなわち、ポリハロメタンと有機リチウム化合物との作用で生成する $\alpha$ -ハロカルボアニオン型中間体をはじめて重合反応に応用し、半導性と耐熱性の両面から興味をもたれていたにもかかわらず従来合成が困難であったトランス-*p*-キシリリデンポリマーが高収率で生成することが見出されている。

第3章、第4章ではスルホン基によって安定化されたカルボアニオン型中間体を経る新しい反応系が検討されている。

まず第3章(8節からなる)ではアルカンスルホニルハライドと活性有機アルカリ金属化合物との新しい反応系が開発され、ハロゲンの差異にもとづく反応性の差異、反応におよぼす溶媒、金属、基質の構造の影響などが系統的に研究され、 $\alpha$ -スルホニルカルボアニオン型中間体の生成と挙動に関して詳細が明らかにされている。さらに本反応系においては多くの新物質が単離確認されている。また従来全く合成されていなかった新しい型のオリゴスルホンの生成が見出され、その生成に影響をおよぼす諸因子が検討される。

第4章(4節からなる)ではアルカンスルホン酸エステルと活性有機アルカリ金属化合物との新しい反応が検討され、 $\alpha$ -スルホニルカルボアニオン型中間体の生成と挙動の観点からスルホニルハライドの反応と比較し、官能基の相違による反応性の差異が明らかにされている。さらにクライゼン縮

合反応に相当する反応がスルホン酸エステルにおいてはじめて見出され、その反応に影響をおよぼす諸因子が検討されている。

第5章の結論では本研究で得られた結果が総括されている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は有機合成反応におけるあたらしい中間体であるカルボアニオン型中間体をもちいて、従来合成が困難であったトランス $\beta$ -キシリリデンポリマーや新しいポリスルホンを高収率で合成することに成功している。

またこれらの合成をおこなうにあたり、基質の構造、アルカリ金属化合物、および溶媒などと反応生成物の関係についてくわしい検質をおこないカルボアニオンの化学についても重要な結果を得ている。

以上のように本論文は化学工業に寄与するところが大きく博士論文として価値あるものと認める。