



Title	フェナントロ [I] シクロブタジェンの化学に関する研究
Author(s)	宮本, 卓爾
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30750
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	宮 本 卓 爾
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 7 8 5 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 24 日
学位授与の要件	工学研究科石油化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	フェナントロ〔 <i>l</i> 〕シクロブタジェンの化学に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 大平 愛信 (副査) 教 授 桜井 洸 教 授 阿河 利男 教 授 松田 住雄 教 授 竹本 喜一 教 授 大河原六郎 教 授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多環芳香族化合物に縮合した、全く新しいシクロブタジェンである、フェナントロ〔*l*〕シクロブタジェン鉄トリカルボニルを、フェナントレンとオレフィンとの、光付加物を中間体とする、簡便な合成過程により、合成するとともに、この新しい系のシクロブタジェンの化学を明らかにすることを目的としておこなった研究の成果を述べたものであって、その内容は、緒言と本文 3 章および結語からなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概略を述べている。

第 1 章では、スチルベニル誘導体の光付加反応を述べている。本光付加反応により、従来ほとんど知られていないスチルベニル誘導体の光付加反応性を明らかにするとともに、数多くの興味ある化合物の合成をおこなっている。すなわち、フェナントレンおよびアセナフチレンとオレフィンとの光環化付加反応により、これらの芳香族化合物に縮合した、シクロブタジェン合成の有用な出発物質が、容易に合成されることを示している。また、トランスースチルベンおよびトランとカルボン酸エステルとの光付加反応により新しいジフェニルオキセタン誘導体、およびオキセタン中間体の開環生成物を合成するとともに、K-領域を有するスチルベニル誘導体 Exciplex を形成することにより、容易に光付加反応をおこなうという新知見をえている。

第 II 章では、フェナントレンとオレフィンとの上記光付加物を出発物質とする、フェナントロ〔*l*〕シクロブタジェン鉄トリカルボニルの優位な合成法について述べている。すなわち、1, 2-ジクロルー 2 a, 10 b-ジヒドロフェナントロ〔*l*〕シクロブテンと N-ブロムコハク酸イミドとの反応により 1, 2-ジクロルーフェナントロ〔*l*〕シクロブテンに導きつぎに鉄エニアルカルボニルを作用させることにより、目的とする錯体が好収率でえられるという、シクロブタジェン鉄トリカルボニルの単純な新合成法を確立している。さらに出発物質の合成に関連して、ジカルボン酸から、ジハライドの一

段合成の可能性を明らかにしている。

第III章では、フェナントロ〔*l*〕シクロブタジェンの Diels-Alder 反応について述べている。すなわち、前章でえられた錯体、またはジクロリドから容易に生成されるフェナントロ〔*l*〕シクロブタジェンは、ジェン（シクロペンタジェン、1, 3-ジフェニルイソベンゾフラン）および、ジェノフィル（テトラシアノエチレン）との Diels-Alder 反応においていずれの場合にも、フェナントロ〔*l*〕シクロブタジェンの1, 2-位での付加物を優先的にあたえることを明らかにしている。

結語は、本論文の総括で、以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

最近、非ベンゼン系芳香族化合物が、極限化合物の一つとしてとみに注目されるようになってきたが、そのうちの多環芳香族化合物に縮合したシクロブタジェンの合成および物性に関する研究は未開拓の分野として残されている。

本論文は、多環芳香族化合物に縮合した全く新しいシクロブタジェンであるフェナントロ〔*l*〕シクロブタジェン鉄トリカルボニルの独創的な合成過程による合成およびこれから容易にみちびかれる新しい系のシクロブタジェンの興味ある化学の解明を行なったものである。本研究の成果は、有機合成化学の発展に寄与するところきわめて大きく、また非ベンゼン系芳香族化学の進歩、とりわけ新奇シクロブタジェン類の合成およびそれらの興味ある物性の解明に貴重な知見を提供するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。