



Title	高ひずみ多脂環化合物の反応性に関する研究
Author(s)	木村, 宏二
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31174
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

[13]

氏名・(本籍)	木 村 宏 二
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 3 3 8 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 25 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	高ひずみ多脂環化合物の反応性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大平 愛信 (副査) 教授 笠井 暢民 教授 桜井 洸 教授 竹本 喜一 教授 大河原六郎 教授 園田 昇 教授 阿河 利男 教授 林 晃一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、最近天然資源の有限性とも関連して、新しい価値の発見が資源高度利用の立場から強く求められている脂環化合物類のうち、特に天然物の示す生物活性解明の立場からも関心がもたれている大きなひずみをもつ小員環を含む多脂環化合物の反応性の基礎的解明を目的としておこなった、シクロペンタンおよびシクロヘキサン環を主骨格とする高ひずみ多脂環化合物の合成とその反応性に関する研究の成果を述べたものである。すなわち多脂環化合物の小員環のさまざまなひずみ解消反応およびそれによって誘起される他の脂環群の多様な反応性との相関性について述べたもので、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、天然物の示す顕著な生物活性の重要な活性種と考えられるシクロプロピルラジカルの電極反応による生成、および単環化合物中、最小高ひずみ化合物であるシクロプロペン誘導体の合成について述べている。

本電極反応により、従来研究例のほとんどなかった合成化学に適用できる安定なシクロプロピルラジカルを容易に生成させることを明らかにするとともに、本反応の発展として、今まで合成困難であった新化合物3-カルベトキシシクロプロペンを一段で合成し、その興味ある反応性について明らかにしている。

第2章では、三員環自身の反応性と三員環の存在によって影響をうける他の脂環(三、五、六員環)の反応性を解明するため、スピロ三員環を含む脂環化合物を合成し、その反応性を明らかにしている。すなわち、スピランとジハロカルベンとの付加反応でスピロ三員環の開裂を伴う、シクロペンタン環

が環拡大する新しい転位反応が起こることを示している。またジスピロ脂環基をもつシクロプロパンの合成とその反応性を明らかにすることにより、三員環を含む多脂環化合物の安定性および反応性は、スピロ脂環基の影響を著しくうけることを示している。

第3章では、光励起状態の高ひずみ多脂環化合物の反応挙動を解明するため、小員環ジオンであるジスピロ置換シクロブタン-1, 3-ジオンの光反応を検討している。すなわち、ジスピロ置換シクロブタン-1, 3-ジオンの光反応において、従来シクロブタン-1, 3-ジオン類の光反応では起こらないとされていた環拡大反応がスピロ脂環基が五員環と七員環のとき初めて起こりオキサカルベンをへるアセタールを与えること、およびスピロ脂環基の光反応初期過程の開裂におよぼす著しい影響を示すとともに、その光反応性の差異は、シクロアルキルラジカルの安定性によって説明でき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たものである。

論文の審査結果の要旨

多脂環炭化水素は自然界に広く分布し、たとえば原油、テルペン類、ステロイド類などは有用かつ豊富に存在する天然資源として古くから利用されてきた。しかし最近天然資源の有限性に関連して、この炭化水素に新しい価値の発見がにわかになられるようになってきた。

しかし、それを可能とする多脂環化合物の化学はほとんど未開拓の分野として残されているのが現状である。

本論文は、この点に着目して数多くのシクロペンタン環やシクロヘキサン環を主骨格とする興味ある高ひずみ多脂環化合物を合成するとともにそれらのさまざまな条件下における反応性について系統的な研究を行なったものである。上記一連の研究によってえられた数々の成果のなかでも、従来安定性および反応性の両面からほとんど同一視されてきた五員環と六員環の間に顕著な差異があることを明らかにしたこと、および、シクロブタン-1, 3-ジオン類の光反応において起こらないとされてきたオキサカルベンをへる環拡大反応が脂環基をえらぶことにより容易に起こることを明らかにしたことなどは特記される。

以上のように、本論文は多脂環化合物の化学に重要な新知見を加えたもので、その成果は学術的にも工業的にも貢献するところが極めて大きい。

よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。