



Title	ジベンゾフランの化学に関する合成研究
Author(s)	毛海, 敬
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31220
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)	毛 ^け 海 ^{うみ} 敬 ^{たかし}
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 2 6 9 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 2 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	ジベンゾフランの化学に関する合成研究
論文審査委員	(主査) 教 授 戸倉仁一郎 (副査) 教 授 三井 礼 教 授 塩川 二郎 教 授 吉川 彰一 教 授 田中 敏夫 教 授 田村 英雄 教 授 庄野 利之 教 授 永井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、石炭タール中に含まれる未利用資源の一つであるジベンゾフラン（以下Dと略す）の応用開発に役立つ基礎的合成研究を目的として行なったものであり、5章から構成されている。第1章で、Dの電子スペクトルをその類似体類の比較、溶媒効果、置換基効果から帰属した。D、フルオレン、N-メチルカルバゾールのLb吸収帯に対する2-位置換基効果から、Dの酸素p電子は基底状態で局在化しているが、2-位での電子変化に最も敏感に感應することを明らかにした。さらに、D、フルオレンのLa吸収帯に対する3-位置換基効果から、Dのジフェニル結合部を通じた共鳴寄与もフルオレンと同程度存在することを示した。第2章でDのFriedel-Craftsベンゾイル化反応をくわしく検討し、その最適条件から、2-置換体64.8%、3-置換体0.4%を単離し、Dの3-位も反応性があることを確認した。第3章ではDと種々の置換塩化ベンゾイル類のFriedel-Crafts反応を行ない、2-アシル体を40~80%の精製収率で単離し、多くの反応で3-アシル体を確認した。さらにDのジアシル化はモノアシル化に比べ強い反応条件を必要とすることを示した。第4章では、2-置換-D類のFriedel-Craftsベンゾイル化反応の配向性について調べ、2-位置換基がNO₂、Br、Cl基のような不活性基や容積の大きいNHCOCH₃基の場合8-位へ、CH₃基で8-、7-と3-位へ、OCH₃基のように強い活性基の場合、1-位と3-位へ反応することを明らかにした。さらに、Dの1-位への反応に対し9-位水素の立体障害が大きく関与していることを示した。第5章で3-置換-D類のFriedel-Craftsベンゾイル化反応の配向性について調べ、3-位置換基が不活性基(NO₂、Br、Cl)や容積の大きい基(NHCOCH₃)の場合、8-位へ優先し、容積の小さい活性基(CH₃、OCH₃)の場合、2-位へ選択的に反応することを明らかにした。さらに3-位置換基の電子的性質が8-、7-位両置換生成物の収率に大きく影響すること

を明らかにした。そして、これら第2～5章の置換反応の結果が第1章で電子スペクトルから得た結果とよく対応することを示し、最後に上記の新しい知見や多くの合成品はDの用途開発に役立つだけでなく、ヘテロ芳香族化合物の化学の分野で学術的にも大きく寄与すると考えられる。

論文の審査結果の要旨

最近、エネルギー源および化学工業原料としての石油資源が問題となり、石炭化学の研究が再び重要視されるようになった。石炭タール関連化合物の研究は特に医薬、染料、香料、洗剤等のファインケミカルズの生産原料と関連して興味深い分野となっている。

本論文は、石炭タール中に多量に存在し、未利用のまま放置されているジベンゾフラン（ジフェニレンオキシド、以下Dとする）の利用を目的とするジベンゾフランの開発研究であって、ジベンゾフランの反応性を基礎的に追求し、その化学的性質を探索するとともに合成化学的応用の開拓を志したものである。

まず、Dの電子スペクトルを類縁化合物のフルオレン・カルバゾール等の吸収帯と比較することにより、Dの電子分布およびその構成各炭素原子群の求電子性試薬との反応性を予見したのち、求電子反応とくにフリーデルクラフツ反応を行ない生成する種々のベンゾイル化合物について各環における炭素原子の反応位置と置換基との関係を論じた。その結果、2位の炭素がもっとも反応性に富み、ついで3位の炭素原子が反応し易い。

次に、2位および3位における各種置換基の求電子試薬に対する配向効果を明らかにした。また、1位への反応に対しては、9位の水素が立体障害をおよぼすことを明確にしている。

このように、いままで明らかでなかったジベンゾフランの反応性が明確にされたことは、合成化学の発展に大いに役立つばかりでなく、石炭工業の開発の上に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。