



Title	複素三員環化合物とヘテロクムレンの反応に関する研究
Author(s)	小松, 満男
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31362
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)	小 松 満 男
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 2 5 0 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 12 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	複素三員環化合物とヘテロクムレンの 反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 阿 河 利 男 (副査) 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 竹 本 喜 一 教 授 大 平 愛 信 教 授 園 田 昇 教 授 笠 井 暢 民 教 授 桜 井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、オキサジリジン、ジアジリジンなどの環内に複素原子および官能基を2個以上含む三員環化合物とヘテロクムレンの反応に関し、合成化学的見地より研究した結果をまとめたものである。本文は8章と総括よりなっている。

第1章は緒論で、これら複素三員環化合物の合成化学的研究の重要性と新しい反応の発見の可能性を述べ、本研究の意義を明らかにした。

第2章では、オキサジリジンと数種のヘテロクムレンとの反応を検討し、他の三員環化合物とは全く異なり、1オキサジリジンが一種のアルキルナイトレン源として反応することなど多くの重要な知見を得るとともに、多数の複素環化合物を合成し、さらに機構論的考察を行なった。

第3章では、オキサジリジンの異性体であるニトロンの反応について研究し、前章の反応系内ではニترون構造の寄与のないことを明らかにし、同時にケテンによる酸素引抜き反応などを見出した。

第4章では、硫黄原子の化学的特性を利用し、含硫黄ヘテロクムレンとオキサジリジンの反応で硫黄の脱離を伴う特徴的反応を見出し、また硫黄を含む複素環化合物を合成し、その特性を明らかにした。

第5章では、オキサジリジンとイソシアナートとの反応の工業的利用のための基礎的研究を試み、ウレタン改質剤などへの応用の可能性を示した。

第6章では、ジアジリジンの反応を研究し、その環炭素上あるいは、アルキル置換基上の水素が反応に関与するという他の複素三員環化合物には全く例のない反応を見出し、あるいはジアジリジンの環状付加に関する初めての知見を得た。また詳細な実験によりその反応機構を明らかにした。

第7章では、立体障害のために不飽和結合への付加が困難であるとされているジアジリジンのヘテロクムレンへの環状付加を見出した。

第8章では、ビニルアジドの1-アジリンへの熱分解を検討し、第三アミンを触媒とすることによりアジリンの合成法を改良し、またそのヘテロクムレンへの環状付加反応に関して多くの知見を得た。

総括では、本研究の結果をまとめ、上記の諸反応に基づく複素三員環化合物の合成化学的応用の意義および今後の研究の展望などに関する著者の考えが述べられている。

論文の審査結果の要旨

複素環化合物の化学は、近年生化学との関連などにおいてその研究の重要性が増しており、とくに最小の同族体である複素三員環化合物は特異な反応性を有し興味深く、かつ重要な分野を占めている。

本論文は環内にヘテロ原子あるいは官能基をあわせて2個以上有する三員環化合物をとりあげヘテロクムレンとの反応を検討することにより、従来知られていないこれらの化合物の化学的性質を解明するとともに、合成化学的応用の開拓を試みたものである。

オキサジリジン、ジアジリジン、ジアジリジノン、1-アジリンとヘテロクムレンの反応およびそれらと関連する諸反応に関する系統的研究の結果、これらの化合物の化学反応性について詳細な知見が得られ、とくにヘテロ原子1個を含む三員環化合物の反応からは全く予想されない種々の新しいタイプの反応を見出したことは、複素環化学の発展に大きな寄与をなし得たものと考えられる。またそれらの反応機構に関する考察および実験は、理論有機化学の面からも興味深いものである。

さらに、他の方法では合成困難な数個のヘテロ原子と官能基を含む複素環化合物を多数合成し、それらの化学的性質についてもかなりの知見を得たことは、単に複素三員環化合物の合成化学的応用面を広げるにとどまらず、他の活性な不飽和化合物との反応による種々の複素環化合物の合成の可能性を示唆するものであり、生化学、薬学分野への寄与の可能性を包含している。

他方、上述の研究を発展させてオキサジリジンの工業的利用のための基礎的研究を行っており、これらの複素三員環化合物を工業的原料として利用し得る可能性を示した。これはこの種の研究の端緒を開くものである。

以上のように本研究は学術的にも工業的にも寄与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。