

Title	[n. 3.2] プロペランの化学に関する研究
Author(s)	戸部, 義人
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32197
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	戸部 義人
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4602 号
学位授与の日付	昭和 54 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	[n. 3.2] プロペランの化学に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大平 愛信 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民 教授 桜井 洸 教授 林 晃一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、脂環化合物の化学において、近年特に多大の関心がもたれているプロペラン骨格を含む多脂環化合物に関する系統的研究を目的とし、[n. 3.2] プロペラン骨格を含む多脂環プロペラン類の合成および反応性に関する研究成果をまとめたものであり、その内容は、緒言と本文 2 章および結論からなっている。

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、双環性エノンの光環化付加反応による[n. 3.2] プロペラン骨格を含む多脂環プロペランの合成について述べている。すなわち、双環性エノンと環状オレフィンとの光環化付加反応によって 4 環性 [n. 3.2] プロペラノンが高収率でえられることを明らかにしている。また、上記光環化付加の立体化学がエノンの二重結合に縮環した脂環の大きさによって著しい影響をうけることを見出している。さらに、5 環性、7 環性の多脂環 [n. 3.2] プロペラノンが双環性エノンの光環化二量化反応や環状ジエンとの 2 : 1 光環化付加反応によって容易に合成できることを明らかにしている。

第 2 章では、[n. 3.2] プロペラン類の反応性、および [n. 3.2] プロペラン骨格からの他の脂環系への誘導について述べている。すなわち、[n. 3.2] プロペラン骨格において、第 3 の脂環が大きくなるにつれて、プロペラノンのヒドライドの環元においては、ヒドライドの攻撃に対する立体障害が減少し、環元の立体選択性が増加するのに対し、プロペラノールのクロム酸酸化では、基質における非結合相互作用が増加し、反応が加速されることを明らかにしている。また、[n. 3.2] プロペラン類にシクロブチル-シクロプロピルカルビニル転位や、カルボニウムイオン転位などの転位反応を適用することにより、シクロプロパン環を含む γ -ラクトン、1, 7 位をメチレン鎖で結んだノル

ボルナン誘導体，さらに，アダマンタン転位経路に重要な示唆を与える新規炭素骨格をもつ炭化水素などの興味ある化合物をえたことにより，〔n. 3.2〕プロペラン骨格からの他の種々の興味ある脂環系への変換の可能性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

本論文は，〔n. 3.2〕プロペラン骨格を含む多種類の多脂環プロペランを光環化付加反応により合成し，それらの特異な立体構造がもたらす非結合水素—水素相互作用に起因する新しい立体効果と反応性との相関性を，構成する脂環群の大きさに基づき系統的に明らかにしている。

さらに，〔n. 3.2〕プロペランをアダマンタン転位，シクロブチル—シクロプロピルカルビニル転位などの転位反応により，数多くの新規炭素骨格をもつ多脂環化合物にみちびき，多脂環系におけるプロペラン類の位置づけを提示している。

以上の結果は，有機化学において未開拓の分野として残されてきた多脂環化合物の化学に重要な知見を与えるとともに，石油資源の有限性に関連して原油中に大量に含まれる多脂環炭化水素の有効利用に示唆を与えるものであり，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。