

Title	炭素－炭素結合形成による大環状化合物および長鎖ジアミンの工業的製造法に関する研究
Author(s)	西野, 賢貴
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33059">https://hdl.handle.net/11094/33059</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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)	にし の まさ き 西 野 賢 貴
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 5 7 5 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 20 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	<b>炭素-炭素結合形成による大環状化合物および長鎖ジアミンの工業的製造法に関する研究</b>
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一 (副査) 教授 大塚齊之助 教授 結城 平明 教授 坪村 宏 教授 寺西士一郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

炭素数10以上の長鎖状化合物は、その原料が特殊で、製造工程が複雑であることが多く、その製造コストは一般に高い場合が多い。しかし、長鎖状化合物は、特長のある性能を持つものが多く、長鎖状化合物を経済的に、しかも工業的に生産しうる製法の開発が待たれている。

本研究は、大量に生産されている化合物を原料とし、炭素-炭素結合形成反応を応用して大環状化合物と長鎖ジアミンを、工業的に生産する方法をデザインすることを目的として行なわれた。

大環状化合物としてじゃ香系香料の原料となる16員環化合物を目標とし、ブタジエンの環状四量化反応と1, 2-ジビニルシクロドデカノールのオキシ-Cope 転移反応により、これらの化合物を合成した。

零価のニッケル触媒を用いてブタジエンを環状多量化すると、これまで知られていなかった。ブタジエンの環状四量体～八量体が生成することを見出した。1,2-ジビニルシクロドデカノールは、2-クロロシクロドデカノンにビニルグリニャール試薬を2当量作用させると、新しいビニル基の転移反応を伴って一段階で合成できることを見出した。さらにこのアルコールにオキシ-Cope 転移反応を行なわせることにより、シクロドデカノンから5-シクロヘキサデセノンを短い工程で合成できる工業化プロセスを確立した。

長鎖ジアミンの合成研究に関しては、 $\epsilon$ -カプロラクタムを出発原料として、炭素数10および11のジアミンを合成することを目的として研究した。その結果、これらのジアミンを、カプロラクタムの脱炭酸二量化合物の接触水素化分解法、およびN-置換アミノカプロン酸のKolbe 電解法により収率良く合成できる方法を見出した。この際、中間体7-(5'-アミノペンチル)-3,4,5,6-テトラヒドロ-

2H-アゼピンの1, 11-ウンデカンジアミンへの水素化分解は、硫酸水溶液中、Ⅷ族の遷移金属触媒により効率良く進行することを見出した。またこの反応において遷移金属触媒の活性と選択性に一定の傾向があること、およびRu触媒が最も効率が良いことを見出した。これらの知見をもとに、1, 11-ウンデカンジアミンの工業的プロセスを確立した。さらにこれらの反応の原料となるシクロヘキサノンオキシムの合成法について検討し、有機ヒドロペルオキシドによるアンモニアの部分酸化反応を見出した。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は炭素-炭素結合形成反応を用いて入手容易な化合物を出発物質として大環状化合物と長鎖状ジアミンを工業的に合成する方法を開発し、論じたものである。

大環状化合物としてじゃ香系香料となる16員環化合物の合成を新手法を用いて行なっている。ニッケル触媒によるブタジエンの環状多量体化反応による16員環形成反応を見い出すと共に、シクロドデカノン誘導体にビニルマグネシウム試剤の新反応とオキシーCope転位反応を行なわせて5-シクロヘキサデセノンを経由して合成する方法を確立した。

炭素数10あるいは11の長鎖ジアミンは絹調のファイバーやエンジニアリングプラスチックの原料として重要であるが、これを大量に入手できるカプロラクタムから容易に合成する方法を確立している。カプロラクタムの脱炭酸二酸化物をルテニウム触媒存在下に接触水素化分解すると高選択的に炭素鎖11の末端ジアミンが得られること、さらにN-置換アミノカプロン酸のKolbe電解により炭素鎖10の末端ジアミンが得られることを見出している。この他、これらの反応の原料となるシクロヘキサノンオキシムの合成法について、有機ヒドロペルオキシドによるアンモニアの部分酸化反応という新反応も開発している。

ここに得られた知見は工業的プロセスとして活用されており、本論文は大環状化合物および長鎖ジアミンの合成化学に貢献するものであり、学位論文として価値あるものと認める。