

Title	小員環化合物の構造と反応性に関する研究
Author(s)	辻, 孝
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/626">https://hdl.handle.net/11094/626</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	辻 孝 つせ たかし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 3 1 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 3 年 1 月 1 2 日
学位授与の要件	工 学 研 究 科 応 用 化 学 専 攻 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文名	小員環化合物の構造と反応性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 守 谷 一 郎 (副査) 教 授 小 森 三 郎 教 授 三 川 礼 教 授 松 田 住 雄 教 授 堤 繁 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 角 戸 正 夫 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 桜 井 洸 教 授 吉 川 彰 一 教 授 阿 河 利 男 教 授 大 平 愛 信 教 授 塩 川 二 朗 教 授 田 村 英 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、シクロプロピルカルビニル誘導体の異常な高反応性に対して、その原因を明らかにすることを目的とし、三員環を含むスピロ化合物を新しく合成し、その化学構造と反応性の関連から系統的な研究を行なった結果を記述したもので、緒論、本文6章および結論からなっている。

緒論においては、本研究の目的および研究分野に占める位置について概説されている。

第一章では、三員環を含む置換スピロ化合物の新合成法が記述されている。すなわち、エキソメチレン環状化合物へのカルベンの付加による三員環上に置換基を持つスピロ化合物の合成と、置換基を持つエキソメチレン環状化合物への Simmons-Smith 反応により、三員環に結合している環に置換基を持つスピロ化合物を合成している。

さらに得られたスピロ化合物について第二章では  $\alpha$  位に三員環を持つ二級スピロ誘導体について、第三章では、二級スピロ化合物の異性体であるビスクロ型のシクロブチル誘導体について、第四章では  $\alpha$  位に三員環を持つ三級スピロ誘導体について、また第五章では、 $\beta$ ・ $\gamma$  位に三員環を持つスピロ誘導体について、それぞれその反応性と反応生成物について詳細な検討を加えている。その結果、従来三員環の反応性に及ぼす効果として提唱されている非古典的炭素陽イオン説、超共役効果説、隣接基関与説等を実験的に否定し、三員環の反応性に及ぼす効果について新しい因子の必要性を明らかにしている。

第六章では、スピロ化合物では隣接環の歪みの増大とともに反応性の増大することに着目し、従来の仮説では説明できない三員環の効果を、歪みエネルギーの観点から新しく軌道混成の変化という考えを導入し、スピロ化合物に見られる三員環の反応性に及ぼす効果の説明に成功している。さらに、従来立体歪みとして空間的反撥力で説明されていた現象も、軌道混成の変化という同じ考え方で説明できる可能性も、あわせ示唆している。

結論では、本研究で得られた結果を総括している。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、シクロプロパン環の反応性に及ぼす効果について、その原因を明らかにすることを目的とし、三員環を含むスピロ化合物の新合成法と、得られたスピロ化合物の反応性についての系統的な研究結果を記述したものである。

その成果とするところは、従来合成経路、収率の上で難点が多かった置換スピロ化合物を簡単かつ高収率に得られる新しい合成法への道を開いたことであり、それとともに、従来シクロプロピルカルビニル誘導体に見られる高反応性の因子として提唱されていた非古典的炭素陽イオン説、超共役効果説、隣接基関与説等を実験的に否定し、著者の研究結果から新しく軌道混成の変化によって高反応性を論ずる考え方を提出していることである。

以上、置換スピロ化合物の新合成法の開発と、三員環の反応性に及ぼす効果の機構を明らかにしたことは、この方面の学術のみならず有機合成化学の進歩発展に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。