



Title	不飽和小員環化合物の合成およびその化学反応に関する研究
Author(s)	細川, 隆弘
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/660
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	ほそ かわ たか ひろ 細 川 隆 弘
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2008 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 30 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	不飽和小員環化合物の合成およびその化学反応に関する 研究
論文審査委員	(主査) 教 授 守 谷 一 郎 (副査) 教 授 中 崎 昌 雄 教 授 笛 野 高 之

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、正四面体構造を有する炭化水素化合物「テトラヘドレン」(あるいはテトラヘドロン)の合成を目的として、不飽和小員環化合物であるシクロプロペンおよびシクロブタジェン誘導体の合成およびその化学反応について検討を加えた。その結果、テトラヘドレン合成までには至らなかったが、シクロプロペン誘導体の新たな合成法を開発している過程で数多くの知見を得ることに成功した。また、新しいシクロブタジェン金属錯体の合成・開発に成功し、この金属錯体の反応よりテトラヘドレン合成に有望な足がかりを見い出すことが出来た。すなわち、シクロプロペン誘導体の合成の開発過程で、3H-ピラゾール(ピラゾレニン)誘導体の熱反応で側鎖の脱離を伴う新しい転位反応を見い出した。一方、このものの光分解反応でカルベン中間体を経る興味深い転位を起すことを明らかにした。また、シクロブタジェン錯体に立体的に大きな置換基を導入し、シクロブタジェン構造を歪めテトラヘドレン骨格への異性化を容易にする目的で、*t*-ブチル基を置換基としてもつシクロブタジェンパラジウム錯体の合成を行なった。その結果、1, 2一位に *t*-ブチル基をもつシクロブタジェン錯体の合成に初めて成功した。さらに、このシクロブタジェン錯体からホモテトラヘドレン骨格を持つ化合物が得られることを見い出し、今まで困難とされていたテトラヘドレン合成への道に新たな示唆を与えた。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

正四面体構造をもつ炭化水素化合物の合成は、多くの努力がはらわれているが、まだその合成に成功していない。

本論文はこの化合物の合成を目的として、中間原料であるシクロプロペン、シクロブタジェン

誘導体の合成とその化学反応について研究したものである。

その成果の一つは、シクロプロペン誘導体の合成開発中に、3 H-ピラゾール（ピラゾレニン）誘導体の熱および光分解反応で、新しい転移反応を見出し、学問的に貴重な知見を得たことである。

さらに特筆すべき点は *t*-ブチル置換シクロブタジェンパラジウム錯体の熱分解反応でホモテトラヘドレンの単離に成功し、テトラヘドレンを中間に経たると考えられる反応を見出したことである。このことはテトラヘドレンの合成に有望な足がかりを与え、有機合成化学の進歩発展に寄与することが大である。よってその成果は高く評価される。