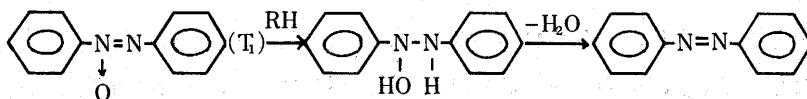


氏名 谷 利 陸 平  
たに かが りく へい  
 学位の種類 理 学 博 士  
 学位記番号 論 理 博 第 259 号  
 学位授与の日付 昭 和 44 年 1 月 23 日  
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当  
 学位論文題目 **Studies on Photochemical Reactions of Nitrosobenzene and its Related Compounds**  
 (ニトロソベンゼンおよびその関連化合物の光化学反応に関する研究)

(主 査)  
 論文調査委員 教 授 後 藤 良 造 教 授 国 近 三 吾 教 授 加 治 有 恒

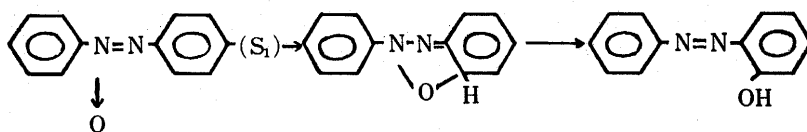
論 文 内 容 の 要 旨

主論文第1部においては、ニトロソベンゼンの光還元生成物であるアゾキシベンゼンの光に対する反応性が、検討されている。アゾキシベンゼンを高圧水銀灯で照射すると、2-オキシアゾベンゼンとシス-アゾキシベンゼンとが生成し、期待されるアゾベンゼンの生成が認められない。しかし、アセトフェノン、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン、チオキサントン、フェニルグリオキサール、アントラキノンのような62kcal/mol以上の励起三重項エネルギーをもつ増感剤を共存させて照射すると、脱気した状態ではアゾベンゼンが生成し、酸素飽和状態ではアゾベンゼンが生成しないことを見出している。このことからアゾベンゼンは、励起三重項状態(T<sub>1</sub>)のアゾキシベンゼンから生成すると推論している。これをさらに明確にするために、酸素原子の転位反応あるいはシス-トランス異性化反応を起こさないアゾキシベンゼン誘導体のベンゾ[C]シンノリン-N-オキソドを照射したところ増感剤なしでも還元反応を起こしベンゾ[C]シンノリンの生成を認め、さらにこの光還元反応はベンゾフェノンによって促進され、酸素、1-クロルナフタリンにより阻害されることを確かめている。用いる溶媒による反応性は、イソプロパノール>エタノール>クメン>トルエンのように、溶媒の水素供与性の順であり、イソプロパノールを溶媒としたときには、アセトンと水とが生成する。これらのことから、励起三重項状態のベンゾ[C]シンノリン-N-オキソドが溶媒から水素引き抜きを起こしたのち、ベンゾ[C]シンノリンへの還元反応を起こすと結論している。アゾキシベンゼンの場合も、エタノール溶液の方がn-ヘキサン溶液より還元が容易であることから、励起三重項状態のアゾキシベンゼンが溶媒からの水素引き抜きをとまってアゾベンゼンに還元されると結論している。



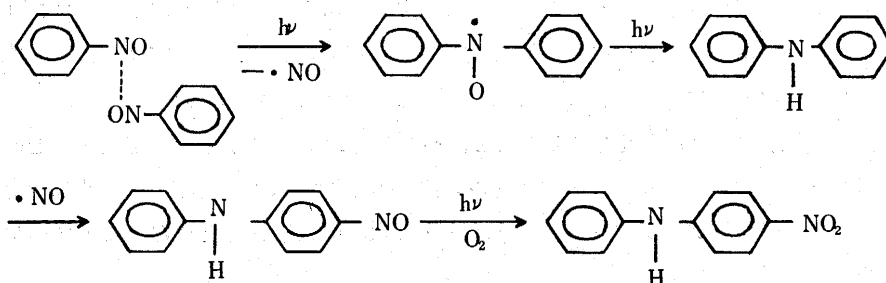
主論文第2部においては、アゾキシベンゼンを直接照射した際に起こる2-オキシアゾベンゼンへの分子内転位反応とシス-アゾキシベンゼンへの異性化反応とが検討されている。これらの反応は常に同時に

起こり、いずれも消光剤（酸素あるいはナフタリン）の影響を受けず、また励起三重項状態のアゾキシベンゼンから生成するアゾベンゼンが、アゾキシベンゼンの直接照射の際、検出できないことから、2-オキシアゾベンゼンへの転位反応とシス-アゾキシベンゼンへの異性化反応とは、アゾキシベンゼンの励起一重項状態 ( $S_1$ ) から直接起こると推論している。励起一重項状態のアゾキシベンゼンは基底状態における場合とくらべて塩基性の強いこと、反応性の順がエタノール>イソプロパノール>アセトニトリル>ベンゼン>n-ヘキサンのように極性の高いプロトン性溶媒中で速いこと、溶媒からの水素引き抜き反応が全く起こらないことは上の推論と一致する。さらにこの光転位反応機構とニトロンのオキサジリジンへの光転位機構との間の類似性をも検討している。またアゾキシベンゼンへの3位の置換基が酸素原子の移動



を立体的にさまたげるかどうかを検討するために、メチル、クロル、ブロム基による3,3'二置換アゾキシベンゼンを照射したが、酸素原子は2,6位それぞれに全く等しく移動し、3位置換基の影響は全くないと結論している。

主論文第3部においては、ニトロソベンゼンの光反応性が検討されている。ニトロソベンゼンを照射すると、二つの型の反応を行なうことを見出している。その一つは、ニトロソベンゼンがアゾキシベンゼンに光還元される反応で、単量体あるいは2量体ニトロソベンゼンの励起三重項状態から還元を起こる機構を推定している。ニトロソベンゼンの照射生成物として、アゾキシベンゼンの光転位生成物である2-オキシアゾベンゼン以外に、アゾベンゼンも検出しているが、これはアゾキシベンゼンの直接照射によっては生成しないことから、ニトロソベンゼンの増感作用の可能性について論じている。他の反応としてはフェニルラジカルと一酸化窒素とへの開裂を見出している。生成したフェニルラジカルはニトロソベンゼンと反応してジフェニルニトロオキシドを与え、それがジフェニルアミンに還元されることを確認している。ジフェニルアミンは一酸化窒素によってニトロソ化され、それがさらに光増感酸化されてC-ニトロジフェニルアミンになることを明確にしている。



参考論文その1とその2とは、ニトロソベンゼンおよびその関連化合物の光反応の機構を明らかにするために行なわれたものであり、その3~その6の4編は、ベンゾフェノン誘導体の金属還元により生じたアニオンラジカル(ケチル)の構造化学的検討、特にオルト置換基の立体効果の検討を電子スピン共鳴吸収法により行なったものである。

## 論文審査の結果の要旨

光によって励起された有機化合物は、基底状態における場合と異った反応性を示すので、光有機化学反応は最近非常に興味もたれてきている。

特にカルボニル基をもつ化合物の光反応に関する研究成果は数多い。しかし、カルボニル基以外の官能基をもつ化合物の光反応に関する研究は極めて少ない。申請者は、光に不安定な化合物として知られているニトロソベンゼンの光に対する反応性を検討するとともに、その光還元生成物であるアゾキシベンゼンを対象に、 $N \rightarrow O$  官能基の励起状態の反応性を、ガスおよび薄層のクロマトグラフィーあるいは紫外線および赤外線吸収スペクトルの測定を巧みに駆使して研究し、種々興味のある成果をあげている。まず、ニトロソベンゼンの光還元生成物であるアゾキシベンゼンの反応性の研究から、アゾキシベンゼンの光還元反応の場合、励起三重項状態のアゾキシベンゼンが溶媒からの水素引き抜きをともなってアゾベンゼンに還元されると結論している。ついで、アゾキシベンゼンを直接照射した際に起こる2-オキシアゾベンゼンへの分子内転位反応とシス-アゾキシベンゼンへの異性化反応とを検討し、これらの反応は常に同時に起こり、2-オキシアゾベンゼンへの転位反応とシス-アゾキシベンゼンへの異性化反応とは、アゾキシベンゼンの励起一重項状態から直接起こることを推論している。さらに、ニトロソベンゼンの光反応性について吟味し、ニトロソベンゼンを照射すると、二つの型の反応が起こることを見出し、その一つは、ニトロソベンゼンがアゾキシベンゼンに光還元される反応であり、他の一つは、ニトロソベンゼンがフェニルラジカルと一酸化窒素とへの開裂反応であることを確かめている。

参考論文その1とその2とは、主論文の前駆をなすものであり、その3からその6の4編は、ベンゾフェノン誘導体より生じたアニオンラジカル(ケチル)に対するオルト置換基の立体効果を、電子スピン共鳴吸収法を利用して検討したものであって、いずれも興味のあるものである。

要するに、申請者はニトロソベンゼンおよびその関連化合物の光化学反応において詳細な有機分析を行ない、新しい各種の興味ある知見を光有機化学反応の基礎的分野に加え、この領域に寄与することが少なくない。参考論文には申請者が、有機化学反応および有機構造化学に関して十分な研究能力を有することが示されている。

よって、本論文は理学博士の学位論文とし価値があるものと認める。