

氏名	小倉克之 おぐら かつ ゆき
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第197号
学位授与の日付	昭和45年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	Photochemical Reactions of <i>t</i>-Butylated Cyclohexadienons (<i>t</i> -ブチル基をもつシクロヘキサジエノン類の光化学反応)

論文調査委員 (主査) 教授 松浦輝男 教授 小田良平 教授 吉田善一

論文内容の要旨

この論文は *t*-ブチル基を有するシクロヘキサジエノン類について、それらの光化学的挙動を論じ、新しい型の反応の開発と反応機構の研究をまとめたもので、緒論、本文6章および総括とから成っている。

緒論においては、この研究の背景と研究を行なうに到った動機について述べている。非常にかさ高い *t*-ブチル基を導入することによって、通常不安定な分子を安定化させることおよび分子にある特定の立体配座をもたせうることを利用して、シクロヘキサジエノン類の光化学反応に新しい知見を提供しうることを指摘している点が特に注目される。

第6章を除いては、主として交差共役系をもつ2, 5-シクロヘキサジエノン類の光化学反応に関連したものである。第1章では2, 4, 6-トリ-*t*-ブチル-4-メトキシ-2, 5-シクロヘキサジエノンの中性溶媒中の光化学反応を詳細に検討し、光異性化の一次生成物であるルミ型ケトンの生成が n, π^* 励起で開始されかつ立体特異的に起ることを明らかにするとともに、ルミ型ケトンからの二次的な光反応生成物の一つとして構造化学的に興味のあるフェノールのパラケトン互変異性体を単離した。さらに上記ルミ型ケトン生成の立体特異性に着目して、従来提唱されていた機構以外に、ある種の2, 5-シクロヘキサジエノンでは、橋状構造をもつ励起状態から直接ルミ型ケトンが生成する機構が可能であるという結論を導き出した。

第2章では同じ出発物質を用いた酸性溶液中の光反応について述べている。この反応では予想されたように4-アシルシクロペンテン化合物の2種の立体異性体が生成するが、これらの化合物はさらに光転位を起し、 β -シクロ〔2.1.0〕ペンタノン-2誘導体が生成することを見出した。また重水素を含む出発物質を用いて、この新反応の機構を明らかにしている。さらにこれらの β -シクロ化合物について種々の基底状態の反応を研究し、特に熱転位の結果から従来未知であったある種の二環性2, 5-シクロヘキサジエノンの光反応の機構に対して明解な説明を与えている。

第3章では従来反応例も少なく反応機構的にも未解決であった4-オキシ-2, 5-シクロヘキサジエノ

ン類の光化学反応について述べている。4種の4-オキシ-2,5-シクロヘキサジエノン類の光化学反応で4-アシルシクロペンテノン化合物とこれから二次的に導かれた生成物を得ている。これらの生成物の一つとして安定なシクロペンタジエノン誘導体を単離しているのは興味深い。さらに溶媒効果の検討などから、4-アシルシクロペンテノン化合物は4-オキシ-2,5-シクロヘキサジエノン類の一次光反応生成物であるルミ型ケトンを経て生成すると考えるのが最も妥当な機構であると結論している。この結論は第1章で述べられた結論と一致することを指摘している。

第4章では4位に臭素あるいはニトロ基の置換した2種の2,5-シクロヘキサジエノンの光反応について述べている。これらの化合物の光照射によって4-位の置換基がラジカル的に開裂することを確認し、同時に生成した安な2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノキシラジカルが光励起状態においては基底状態におけるより著しく水素引き抜きに対する反応性を高めることを見出している。

第5章においては、第1章で述べたフェノールのパラケトン互変異性体の光反応について検討している。この化合物では2,5-シクロヘキサジエノンとしては初めての例である分子内水素引き抜き反応が起り、生成物としてベンゾシクロブテン誘導体得られるとともに、ルミ型ケトンを経る反応も同時に起る。これら二つの型の反応には著しい波長依存性が認められるが、これに対して恐らく光励起状態を異にする2種の反応があると推論している。

第6章は2,4-シクロヘキサジエノンの光反応の機構に関連したものである。2,4,6-トリ-*t*-ブチル-6-アセトキシおよび2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチル-6-アセトキシ-2,4-シクロヘキサジエノンの光反応生成物として、ルミ型ケトン、フェノールのオルトケトン互変異性体やフェノール性化合物を単離している。これらの結果に基づき6-アセトキシ-2,4-シクロヘキサジエノン類の光芳香化反応に対して、ある種のルミ型ケトンを中間体とする新しい機構を提出している。

最後に総括として以上の結果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

この研究で採上げられたシクロヘキサジエノン類の光化学反応は、有機光化学の領域においてかなり以前から多くの研究がなされてきたもので、有機光化学の基礎的な分野として特に関心が集められているのであるが、まだ十分に極め尽されたとはいえない。

著者は非常にかさ高い*t*-ブチル基を有機分子に導入したときに観察されている種々の特異な立体効果に着目し、*t*-ブチル基を置換した2,5-および2,4-シクロヘキサジエノン類の光化学反応を追求することによって、この分野の研究に多くの新しい知見を加えたのである。この研究によって得られた主なる成果はつぎの通りである。

(1) 2,4,6-トリ-*t*-ブチル-4-メトキシ-2,5-シクロヘキサジエノンを中性溶媒中で光照射して得られるルミ型ケトンが立体特異的に生成することから、現在定説化されている機構以外に橋状構造をもつ励起状態から直接ルミ型ケトンが生成する機構が可能であると提唱している。このことは4-位に水酸基をもつ2,5-シクロヘキサジエノン類の光化学反応の詳細な研究結果からも支持される。

(2) 上記の2,5-シクロヘキサジエノンの酸性溶媒中の光反応で得られる4-アシルシクロペンテノン

化合物がさらに光転位して、ビシクロ〔2. 1. 0〕ペンタノン-2誘導体が生成する新反応を見出し、その生成機構を明らかにした。

(3) (1)のルミ型ケトンおよび6-アセトキシ-2,4-シクロヘキサジエノン類の光反応生成物の一つとして、それぞれある種のフェノールのパラ-およびオルト-ケトン互変異性体を単離した。一般的に非常に不安定で構造化学的に興味のあるこれらの化合物と(2)のビシクロ化合物の化学的性質について興味のある知見を提供した。またこれらの化合物の単離は、シクロヘキサジエノン類の光化学反応機構を論ずる上で重要な役割をはたしている。

(4) 4位に臭素あるいはニトロ基の置換した2,5-シクロヘキサジエノンが光化学的に4位でラジカル開裂することを明らかにし、同時に生成する安定なフェノキシラジカルが光励起状態で高い水素引き抜き反応性を示すことを見出した。

(5) このほか、前記フェノールのパラ-ケトン互変異性体の光化学反応とその波長依存性について、さらに6-アセトキシ-2,4-シクロヘキサジエノン類の光芳香化反応とその機構について詳しく調べている。

以上要するにこの論文は特異な立体効果をもつ α -ブチル基を導入した2,5-および2,4-シクロヘキサジエノン類の光化学反応を研究することによって、新しい光化学反応の開発あるいは構造化学的に興味のある化合物の単離など多くの新しい事実を見いだすとともに、この分野の光化学反応の機構に対しても多くの知見を加えたもので、学術上および実際上貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。