

氏名	松本正勝
	まつもとまさかつ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第235号
学位授与の日付	昭和45年11月24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	工学研究科燃料化学専攻
学位論文題目	Photochemical Reactions of Nitrogen Containing Heterocyclic Compounds (含窒素複素環式化合物の光化学反応)
論文調査委員	(主査) 教授 米沢貞次郎 教授 新宮春男 教授 福井謙一

論文内容の要旨

本論文は1,3-ジ置換チオパラバン酸および、3H-1,5-ベンゾジアゼピン誘導体ならびにその関連化合物などの含窒素複素環式化合物の光化学反応を中心とする実験結果ならびにその反応機構に関する考察をまとめたもので、二編全8章からなっている。

第一編では各種の1,3-ジ置換チオパラバン酸の光化学反応の結果が報告されている。すなわち1,3-ジメチル、1-ベンジル-3-フェニル、1,3-ジエチルおよび1,3-ジフェニルチオパラバン酸はエタノール中で容易に光還元されて、相当する2-メルカプト誘導体、すなわち1,3-ジ置換-2-メルカプト-イミダゾリジン-4,5-シオンを生成すること、とくに1,3-ジエチルチオパラバン酸のエタノール中の光還元反応においては上記の2-メルカプト誘導体の他に副生成物として2-(1-ヒドロキシエチル)-1,3-ジエチル-2-メルカプト-イミダゾリジン-4,5-ジオンを生成することを見出だしている。また1,3-ジメチルチオパラバン酸は2-メチル-2-ブテンとの光反応によって1対1環式付加体である2,3,3,5,8-ペンタメチル-1-チア-5,8-ジアサスピロ〔3,4〕オクタン-6,7-ジオンを生成することを明らかにしている。さらにこれらの反応機構についての考察をおこない、いずれの場合にも反応が2位置のチオカルボニル基の孤立電子対の $n-\pi^*$ 遷移によって引き起こされることを示している。

なお各種パラバン酸の光化学反応についても研究をおこない、この反応は4,5位にあるカルボニル基に関連する $n-\pi^*$ 遷移にもとづくものであることを指摘して、酸素原子と硫黄原子の挙動の差を明らかにしている。

第二編では3H-1,5-ベンゾジアゼピン類ならびにその関連化合物の光化学反応、ならびにその反応機構についての考察がなされており、過酸酸化などの結果との比較検討も行なわれている。

まず第1章では各種2,4-ジ置換-3H-1,5-ベンゾジアゼピン、3H-1,5-ベンゾジアゼピン-2-オンなどの合成法と、それら化合物のIR, UV, NMRなどの測定結果が報告され、1,5-ベンゾジアゼピン類の互変異性体の存在様式が明らかにされている。

第2章および第3章では、2,4-ジ置換-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの酸化的環縮小反応に関する実験結果がまとめられている。まず、2,4-ジメチル-3H-1,5-ベンゾジアゼピン、および2-メチル-4-フェニル-1,5-3H-ベンゾジアゼピンは過酸酸化によって、それぞれ2-アセチル-3-メチルキノキサリンおよび2-アセチル-3-フェニルキノキサリンを生成すること、また2,4-ジフェニル置換体の過酸酸化においては相当するアシルキノキサリンは全く得られず、N-ベンゾイル-N'-(α -ヒドロキシ)-フェニルアセチル-O-フェニレンジアミンがえられることが示された。この事実から反応の中間体として3,6-ジアザ-4,5-ベンゾトロポロンと同時に3H-3-ヒドロキシベンゾジアゼピンの存在が推定されている。

また光酸化の場合には酸性溶媒中での反応では過酸酸化と同様なアシルキノキサリンが得られることを見出している。一方ベンゼンなどの中性溶媒中での光酸化反応においても、アシルキノキサリンを生成するが、とくに2-フェニル-4-メチル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの場合には、フェニル基の転位した2-ベンゾイル-3-メチルキノキサリンが生成し、酸性溶媒中において2-アセチル-3-フェニルキノキサリンをうる反応とは異なる結果が得られる事実を報告すると共に、中間体として3H-1,5-ベンゾジアゼピン-3-オン、すなわちベンゾジアザトロポロンの存在を指摘している。

第4章には3H-1,5-ベンゾジアゼピン-2-オンの過酸酸化および光酸化反応の結果がまとめられており、この場合にも3H-1,5-ベンゾジアゼピンの反応と同様に相当するアシルキノキサロンが生成することなどが明らかにされている。

第5章では3H-1,5-ベンゾジアゼピン類の酸化的環縮小反応の中間体であるジアザベンゾトロポロンの合成に関する結果が報じられている。すなわち2,4-ジフェニル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンのローズベンガルを用いる光増感酸化反応によって2,7-ジフェニル-3,6-ジアザ-4,5-ベンゾトロポロン(2,4-ジフェニル-1,5-3H-ベンゾジアゼピン-3-オン)を合成しうることを示し、今まで単離されなかったベンゾジアザトロポロンを始めて単離し、その物性を報告するとともに、その光反応によって2-フェニル-3-ベンゾイルキノキサリンが生成することを明らかにしている。

第6章では上記中間体の関連化合物の2,4-ジメチル-3-(ジフェニルメチレン)-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの光反応の結果がまとめられており、生成物として2-メチル-3-(α -メチル- β -フェニルスチル)キノキサリンがえられることを明らかにすると共に、その反応機構についての分子軌道法的考察が行なわれている。

第7章では3H-1,5-ベンゾジアゼピンおよびベンゾジアザトロポロンの電子衝撃反応の結果がまとめられており、光反応との類似性が存在することが指摘されている。

最後に第8章では3H-1,5-ベンゾジアゼピン類の酸化的環縮小反応によって生成するアシルキノキサリンの光反応についての結果が報告されており、O-アルキルベンゾフェノンの光化学反応との相異点が明らかにされている。

論文審査の結果の要旨

本論文は励起分子の関与する反応として近時急激に関心を集めつつある有機光化学に関する研究の一環

として、1,3-ジ置換チオパラバン酸、および3H-1,5-ベンゾジアゼピン誘導体ならびにその関連化合物などの含窒素複素環式化合物の光化学反応を中心とする実験結果とその考察をまとめたもので、主なる成果は次のとおりである。

(1) 各種の1,3-ジ置換チオパラバン酸の光還元反応を行ない、これらの反応が2位置のチオカルボニル基の孤立電子対の $n-\pi^*$ 遷移にもとづく励起状態によってひき起こされることを明らかにするとともに、パラバン酸の光化学反応の結果と比較検討することにより、これら化合物におけるカルボニル基とチオカルボニル基との光化学反応における挙動の差を明らかにした。

(2) 各種の2,4-ジ置換-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの光化学反応を行ない、置換基の転位をともなった、過酸化の場合と同様な生成物をうる反応がおこることを明らかにし、いくつかの新化合物の合成に成功している。

(3) とくに2-メチル-4-フェニル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの光化学反応の溶媒効果を検討し、溶媒によってそれぞれ異なる生成物2-アセチル-3-フェニルキノキサリン、または2-ベンゾイル-3-メチルキノキサリンが得られるという事実を明らかにしている。

(4) 2,4-ジ置換-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの光酸化反応の反応機構について分子軌道法的検討を加え、反応中間体が2,4-ジ置換-1,5-3H-ベンゾジアゼピン-3-オンであることを明らかにすると同時に、別にこの化合物を光増感反応を用いて合成、単離することにはじめて成功し、その光酸化によって最終生成物であるアシルキノキサリンがえられることを実験的に確かめた。

(5) 2,4-ジ置換-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの電子衝撃反応による生成物より、電子衝撃反応と光化学反応との間に類似性の存在することを見出している。

以上要するに本論文は二、三の含窒素複素環式化合物の光化学反応を行なうことによって、化合物の新らしい合成法を見出だすとともに、その反応機構を実験的、理論的に明らかにすることによって有機光化学反応に関するいくつかの新らしい知見を加えたものであって、学術上はもとより、工業的にも寄与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。