

氏名	大須賀 篤 弘 おおす か あつ ひろ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第789号
学位授与の日付	昭和57年7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	Photochemical Reactions of Epoxyquinones (エポキシキノン類の光化学反応に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 丸山和博 教授 加治有恒 教授 岡信三郎

### 論文内容の要旨

エポキシキノン構造をもつ化合物はフレノリシン等の天然産化合物の中にも見出されるものであるが、その光化学反応については未だ殆ど未開拓の分野と云ってよい。申請者の論文は、エポキシキノンと種々の化合物との間の光化学反応について研究したものである。

論文、その1)では、2,3-ジメチル-2,3-エポキシ-1,4-ナフトキノンをベンゼン中で各種のアルデヒドの共存下に光を照射すると、1,3-ジオキサラン付加体のエンド体とエキソ体の二つの立体異性体の混合物が生成することを見出している。脂肪族アルデヒドでは常にエンド体の方が多く生成し、その比率はアルキル基が大きくなるにつれて減少し、他方、芳香族アルデヒドでは、エキソ体が多量に生成することを見出している。これは付加の遷移状態に於て $\pi$ 電子軌道の重なり効果よりも、単純に立体的反撥の効果の方が大きく作用することを示す事実である。さらに、生成した付加体は、短波長の光によって光異性化反応を行い、アルキリデンフタリド-E、及び-Zへ変化することを見出している。光異性化反応の量子収率を求め、開裂が生じる結合の方向性から、Norrish Type 1 型の開裂から、この光異性化が進むことを推論している。また酸素とも光付加反応を行いオゾニドが生成することを見出し、一重項酸素の関与する反応であることを指摘している。

論文その2)では、エポキシキノンのカルボニル基から見て $\gamma$ 位に水素を持つ9種のエポキシナフトキノンについて、その分子内水素引き抜き反応と、オキシラン環開裂との間の競争反応を行わせ、この様な環境下にあつては、分子内水素引き抜き反応が優先することを見出した。こうして水素引き抜き反応に始まり、環化、異性化が起こり、ベンゾ [3, 3, 0] オクタジオン型の化合物が生成することを見出している。と同時にジヒドロベンゾフラン型の化合物も生成する。これは、2次的な転位反応の開始が光化学的なオキシラン環開裂によって始まり、生じたジラジカルのC-C転位、又はC-O転位に伴う安定化反応によって理解できることを示している。ついで消光実験を行い、この2次的な光異性化反応が最低励起三重項から起こることを推定している。

参考論文は大部分が本論文と関連したエポキシキノンの光化学反応と関連したものであつて、申請論文

の基礎となっている。

### 論文審査の結果の要旨

光化学反応は熱化学反応と異なり、ある分子を軌道選択的に励起することが出来、意外性の化学反応が期待できる分野である。中でもエポキシキノンの構造は分子内に、二つのカルボニル基、二重結合、オキシラン構造、を持ち興味ある光化学反応が期待できる分野である。

申請者の論文は、2,3-ジ置換-2,3-エポキシ-1,4-ナフトキノンのアルデヒドとの付加、酸素との付加、分子内水素引抜きに伴う環化付加反応、ならびにこうして生成した付加生成物の2次的光異性化反応について、生成物の詳細な検討、消光実験の両面から、反応の機構を追及したものである。

論文その1)では、2,3-ジメチル-2,3-エポキシ-1,4-ナフトキノンをベンゼン中、アルデヒドの存在下の光照射による付加反応、ならびにエポキシキノンの酸素共存下の光照付加反応の研究を行っている。アルデヒドとの付加反応に於ては、脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドとの間でエンド体、エキソ体の生成比率に差があり、前者の場合にエンド体が多く、後者にエキソ体が多く生成することを見出している。これは、光照射によってエポキシキノンのオキシラン環開裂によって生成した中間活性体とアルデヒドとの付加の遷移状態に於ては単純に立体反撥の効果だけが重要であることを示している。

Diels-Alder 付加反応に於ては  $\pi$ - $\pi$  相互作用が付加体のエンド/エキソ比の決定に支配的であるのに対して、エポキシキノンの光励起開環付加反応が単に立体反撥の効果のみで、このエンド/エキソ比が支配されることを見出したことは、1,3-ジラジカル反応の特長を指摘したものと興味深い。

さらに、生成した付加体は、短波長の光によって光異性化反応を行い、アルキリデンフタリド-E及び-Zへ変化することを見出している。この転位反応の量子収率を求め、開裂の方向を決定、Norrish Type I型の開裂から光異性化が進むことを推論している。また酸素とも付加反応を行い、オゾニドが生成することを初めて見出した。この反応に於ては消光実験から一重項酸素が関与する反応であることを指摘している。さらに、こうして生成した付加生成物の二次的光異性化反応をも追跡し、その機構を決定した。

論文その3)では、エポキシキノンのアルキル置換基からの分子内水素引抜き反応とオキシラン環の炭素-炭素結合の開裂反応のいずれが優先的に進むのか、という点を競争反応の手法を用いて決定しようと試みたもので、その結果、分子内水素引抜きが優先することを見出し、さらには生成物の詳細な研究から、反応は水素引抜き→環化→異性体が起り、ベンゾ [3, 3, 0] オクタンジオン型の化合物が生成することを見出している。このような型式の異性化生成物は初めて見出されたもので、異性化はオキシラン環の炭素-酸素間の開裂に始まる機構で理解できることを明らかにしている。消光実験の結果、この異性化反応は、最低励起三重項から起こることを明らかにした。

以上、申請者の論文、及び参考論文の多くは、エポキシキノンの光化学という分野を開拓し、新しい付加反応や、異性化反応をつぎつぎに見出して行ったもので、有機光化学の分野への貢献が大であると云える。

よって、申請者の論文は、理学博士の称号に十分値するものであることを認める。