

氏 名	大 槻 哲 夫 おお つき てつ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 555 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 1 月 24 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	The Photo-addition Reaction of Quinones with Alkenes and Alkynes

(キノン類のアルケンおよびアルキンに対する光付加反応)

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

申請者の論文は第1部と第2部とから成り、第1部は2報の既公表論文、第2部は1報の公表予定論文から成っている。

第1部の二つの論文は2-アルコキシ-1,4-ナフトキノンとオレフィンとの光付加反応を取扱った研究である。キノンは可視部の光を吸収して励起され、その三重項状態が水素引抜き反応や、オレフィンとの付加反応を行う。申請者の論文はキノン分子にアルコキシ基を導入することに依り、反応をオレフィンとの付加反応だけが起こる様になる事を見出したことを強調したものである。アルコキシ基に多数のものを導入し、又、オレフィンとして多くの化合物について検討している。反応は例外なくキノン分子の2,3位にオレフィンの付加が起り、その生成物分析から付加生成物の構造を決定している。更にその生成物は容易に反応して2-ヒドロキシ-3,4-ベンゾ-1,2-エポキシメタノビスクロ[4,2,0]オクト-3-エン-5-オンになる事を見出している。種々の化学反応の結果ならびに¹³C-NMRの結果とから、その構造を始めて確定している。しかしながら、オレフィンとして1,1-ジアリールエチレンを用いると、第1段階目の付加反応で反応は停止し、可逆反応系を形成する。この際、付加反応生成物に付加異性体が生じ、二つの異性体(理論的には四つの異性体が可能)の内、一つだけが安定に得られる事を見出している。その理由を種々の化合物群に対する比較研究から、分子内に於ける電荷移動錯体形成に求めている。また、紫外線分光、NMR法による研究から、その事実を裏付ける実験結果を得ている。

第2部では、ハロゲン置換1,4-ナフトキノンとアセチレンとの光反応を研究し、フラン誘導体が得られる事を見出している。収率はかなり良く、ナフト[2,3-b]フラン-4,9-ジオン誘導体の合成法として一般的に利用できることを明かにしている。又、この反応の機構にも研究を進め、反応は1,4-ナフトキノンの2,3位へのアセチレンの三重結合の付加によって始まり、中間に生成するジラジカルのC-Br結合の不安定性が、この種の反応の起こる重要な原因であることを指摘している。

なお参考論文は大部分がキノン類の光反応を取扱ったものであり、他は遊離基反応の研究を行ったものである。

論文審査の結果の要旨

論文第1部では1, 4-ナフトキノンの2-アルコキシ誘導体と各種オレフィンとの光による付加反応の研究を行っているが、この研究の主眼とする所は2-アルコキシ基を1, 4-ナフトキノン母核に導入し、その酸化力を下げ、水素引抜き活性を低め、オレフィンの二重結合との付加活性を相対的に高めたことにある。その結果反応は、きれいな反応となり、高い収率でシクロブタン型付加体が得られている。付加体の構造については主に NMR を用いる分析結果を利用して決定しているが、それを支持するための化学反応をも十分に行なっている。申請者の研究で、注目すべきことは、付加体の安定性について詳しく検討したところであり、その安定性は、1, 1-ジフェニルエチレンおよびその誘導体 > α -メチルスチレン > 1-オクテン、スチレンその他のアルケンからの付加体の順になることを見出し、その理由として分子内錯化合物の形成を立証したことであり、紫外線分光法によって 365nm に、それに由来する吸収を見出し NMR の磁気異方性の効果によるケミカル・シフトの変化からも明白に立証している。反応の検討に用いたキノンとしては、2-メトキシ-, 2-エトキシ-, 2-イソプロポキシ-, 2-アリロキシ-1, 4-ナフトキノンであるが、例外なく、各種のオレフィンと付加反応生成物を作ることを見出している。このように多数のキノン誘導体と多数のオレフィンとの組み合わせによって反応の様相を追求し、その反応生成物を詳細に研究し、付加体の安定性について深く考察を加えたのは本研究が始めてである。こうして生成した1段階目の反応生成物が、更に反応を行なって異なる生成物、2-ヒドロキシ-3, 4-ベンゾ-1, 2-エポキシメタノビスクロ〔4, 2, 0〕オクト-3-エン-5-オンを作るか否かに対して、上記の分子内錯化合物形成の有無が直接関係していることも、申請者が始めて指摘したことであり、特筆する必要がある。

第2部では1, 4-ナフトキノンの2, 3-位にハロゲン原子を導入し、そのアセチレン誘導体との反応を研究して、フラン誘導体、ナフト〔2, 3, b〕フラン-4, 9-ジオン誘導体がかんりの高い収率で得られることを始めて見出している。この反応は同一物質を熱反応を利用して合成する場合にくらべ、約5倍の収率増加となり、合成化学的にも注目に値するものである。反応の機構にも考察を加え、第1部に取り上げた2-アルコキシ-1, 4-ナフトキノンのオレフィンとの光付加反応の場合と同様に、先づ光励起されたハロゲノキノンとアセチレンとが付加反応を行ない、生成したジラジカルに於けるC-ハロゲン原子間の結合の切断が、フラン誘導体生成の重要な原因となることを指摘している。この指摘は遊離基反応一般に関する知識から十分に納得できるものである。

なお、申請者の参考論文は大部分がキノン類の光反応に関係したもので、水素引抜き反応の CIDNP の法による研究を基盤にした反応機構の解明、キノンと2-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプテンとの2:1付加生成物生成の指摘などを行ったものである。又、ESR による遊離基中の不対電子分布の研究も若干のものについて行っている。

以上、要するに申請者は一貫して遊離基の関係する反応に取組み、その一端として2-アルコキシ-

1, 4-ナフトキノンの光付加反応や、ブロモ-あるいはクロロ-1, 4-ナフトキノンのアセチレンとの光付加反応を取上げたものである。研究の結果は上述した様に、付加生成物の構造や、その不安定性について、新しい考察を加えたもので、光反応の面からだけではなく、遊離基の反応全般に対して貢献度の大きい寄与をなしたものと云える。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。