

氏 名	高 見 正 明 たか み まさ あき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 453 号
学位授与の日付	昭 和 51 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 ALIPHATIC AND AROMATIC NITRO COMPOUNDS (脂肪族および芳香族ニトロ化合物の光反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 浦 輝 男 教 授 吉 田 善 一 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、脂肪族および芳香族ニトロ化合物の光反応を合成化学的ならびに反応機構的に研究した結果をまとめたもので、序論、本論3篇7章からなる。

序論では、本研究の背景としてニトロ化合物の光化学に関する従来の研究を述べ、特に光反応についてはニトロ基と等電子構造を有するカルボニル化合物の光反応と対比して論じている。

第1篇は α -ニトロエポキシド類の光反応と題する1章からなる。これらの光反応が顕著な溶媒効果を示すことを見出した。例えば、(1, 2-エポキシ-2-ニトロプロピル) ベンゼンをイソプロピルアルコール中光照射すると、1-フェニル-1-イソプロポキシ-2-プロパノン (I), 1-フェニル-1, 2-プロパンジオン (II) と 1-ヒドロキシ-1-フェニル-2-プロパノンオキシム (III) を与えるが、メタノール中では I のメトキシ類似体、エーテル中では III のみが生成する。非プロトン性でかつ低水素供与性溶媒中で出発物質が光反応を受けないことや他の α -ニトロエポキシドの熱反応の結果などから、上記の選択的な光反応を合理的に説明する機構を提唱している。

第2篇では α, β 不飽和ニトロ化合物の光反応について述べている。第1章で共役ニトロオレフィンに関する従来の研究をまとめている。第2章では、10種の β 位にアルキル基またはフェニル基の置換した β -ニトロスチレンのパラ置換体の光反応について述べている。従来ニトロ-ナイトライト転位しか起らないとされていた β -ニトロスチレン類から、この転位に由来する α -オキシイミノケトン以外に、ニトロ基が二重結合へ分子内付加して生じた 4H-1, 2-オキサゼチン-N-オキシドに由来すると考えられる対応ベンズアルデヒドとニトリルオキシドが生成することを見出した。消光実験結果や酸素下の光反応結果から、前者の反応が励起一重項から、後者の反応が励起三重項から起ると結論している。

第3章では 1-置換 2-ニトロプロペン類の光反応について述べている。即ち、2-クロロフェニル、1-ナフチル、2-および 3-ピリジル置換体では、一部対応ベンズアルデヒドが副生するが、主生成物は対応 α -オキシイミノケトンであった。一方 2, 6-ジクロロフェニル置換体からの主生成物は 1-(2, 6-ジクロロ

フェニル)-2-ヒドロキシプロペンであった。これらの結果を前述の機構で説明するとともに、前述の 4H-1, 2-オキサゼチン-N-オキシド中間体が、1-アリール-2-ニトロアルケン類のフォトクロミズムにおける着色種から生ずるという可能性を示唆している。

第3篇では、光励起芳香族ニトロ化合物による電子豊富な芳香族化合物の酸化について述べている。まず第1章では、最低励起三重項が $n-\pi^*$ であるニトロベンゼンまたは 3-クロルニトロベンゼンをメトキシベンゼン類とともに光照射すると、メトキシ基に対して 1, 2 位で選択的にベンゼン環を開裂することを見出している。例えば、ペラトロールからはトランス、トランス-ムコン酸のジメチルエステルが得られる。

第2章では、まずこの酸化開裂反応がメトキシナフタレン類に適用でき、同様な選択的 1, 2-開裂が起ることを示している。ついで、最低励起三重項が $\pi-\pi^*$ である 1-ニトロナフタレンを用いると、例えば 1, 4-ジメトキシナフタレンの場合に 1, 2-開裂生成物とともに、1, 2-および 3, 4-結合の開裂に由来するフタル酸ジメチルが生成することを見出した。また、この反応が溶媒の極性や温度などによって影響を受け、特に触媒量の有機酸の存在下では選択的に 1, 2-開裂のみが起ることを見出した。さらに種々の実験的証拠に基づき、この反応に励起電荷移動錯体を含む機構を提唱している。

第3章では、上述の酸化開裂反応の拡張を試み、トルエン類やN-メチルアニリン類などと芳香族ニトロ化合物との光反応を行なった結果を述べている。これらはメトキシ芳香族化合物とは異なり、環開裂を起さずに各置換基から水素が脱離して生じたラジカルに基づく生成物、例えばN-メチルアニリンからホルムアニリドとアニリン、が生成することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

カルボニル基と等電子構造を有するニトロ基の関与する光反応については、広く研究されているカルボニル化合物の光反応に比べると、未開拓の分野が多く残されている。著者は数種類の脂肪族および芳香族ニトロ化合物の光反応を、カルボニル化合物の光反応との関連性あるいは新反応の開発などに着目しつつ、有機合成ならびに反応機構の両面から採りあげて詳細な研究を行ない、この分野の研究発展に寄与するいくつかの新しい基礎的知見を得た。本研究で得られた主なる成果は次の通りである。

1. α -ニトロエポキシド類の光反応を開拓し、これらの光反応が顕著な溶媒効果を示すことを見出した。即ち、アルコール性溶媒中ではエポキシ環の加アルコール開裂に由来する α -アルコキシケトンとともに、ニトロ基の 1, 2-転移に基づく α -オキシイミノケトンが主生成物になること、また水素供与性溶媒中ではニトロ基の還元が先行して α -オキシイミノアルコールが選択的に生成することを見出し、対応するカルボニル化合物である α -エポキシケトンの光反応と異なることを明らかにした。

2. α -ニトロオレフィン類の光反応を系統的に研究し、まず従来ニトロ-ナイトライト転位のみが起るとされていた β -ニトロスチレン類の光反応で、この転位に由来する α -オキシイミノケトンと共に、ニトロ基とオレフィン結合との分子内 [2+2] 付加を経る開裂で対応するベンズアルデヒドとニトリルオキシドが生成することを見出した。ついで反応機構的研究から、前者の反応が励起一重項から、後者の反応が励起三重項から起るという結論を得た。さらに後者の分子内付加反応が、フォトクロミズムを示すこと

が知られている β -ニトロスチレン型化合物に共通して起ることを見出し、この分子内付加とフォトクロミズムとを関連づける新機構を提案している。

3. 光励起した芳香族ニトロ化合物がメトキシベンゼン類やメトキシナフタレン類に付加して、メトキシ基が置換する位置で選択的に 1, 2-開裂を起させること、またメトキシナフタレン類の場合にはこの選択的開裂が溶媒あるいは触媒量の有機酸により制御できることを見出した。ついで最低励起三重項状態が $n-\pi^*$ と $\pi-\pi^*$ のいずれのニトロ化合物についても反応が起ることを明らかにし、さらに基質間の励起電荷移動錯体を經由する機構を提出してこの反応を合理的に説明している。終りに、光励起芳香族ニトロ化合物がメチル基メチルアミノ基などの置換したベンゼンに対しては上述の開裂反応を起さず、水素移動を起して側鎖の酸化された生成物を与えることを見出した。

以上を要するに、この論文は各種のニトロ化合物の新しい光反応、特に選択的な光反応を見出して有機合成化学に貢献すると共に、有機光化学の基礎研究に寄与するいくつかの興味ある知見を提供したものであって、学術上、実際上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。