

氏 名	木 村 真 き むら まこと
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 429 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 7 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	NEW ASPECTS OF PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF ALIPHATIC UNSATURATED KETONES-ENONES AND 2-ENE-1, 4-DIONES (脂肪族不飽和ケトン類(エノン及びエンジオン類)の光化学反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 善 一 教 授 松 浦 輝 男 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は脂肪族不飽和ケトン，とくにエノン類およびエンジオン類とオレフィンとの光化学反応ならびにシクロペンテノンとエーテルとの光化学反応について研究した結果をまとめたもので，序論ならびに本論（6章）より構成されている。

第1章序論ではエノン類の光化学反応の歴史について概説し，本研究を始めるに至った動機と第2章以下の要約が述べられている。

第2章では 2-シクロペンテノンを 2，3 のエーテル中で光化学反応を行った結果，2-シクロペンテノンのシクロ付加体（既知化合物）とともに 2-シクロペンテノンへのエーテル付加体の生成することを見出し，反応条件を種々変えて研究した結果，増感剤ベンゾフェノン存在下ではシクロペンテノンのエーテル付加体のみが生成すること，本反応はラジカル連鎖機構やケトン系増感剤の水素ひきぬきにより生じたケチルラジカルにより誘起されるものではなく，三重項状態の 2-シクロペンテノンがエーテルより直接水素をひきぬいて起こることを明らかにしている。

第3章では 4-位に置換基を有する 2-シクロペンテノンとして，1，4-ジオキサスピロ〔4，4〕ノナ-8-エン-7-オンおよび 4，4-ジメチル-2-シクロペンテノンを合成し，これらとテトラメチルエチレンとの光化学反応を行った結果，何れの場合も，テトラメチルエチレンがシクロペンテノン骨格のカルボニル基にシクロ付加したオキセタン類と炭素-炭素二重結合にシクロ付加したシクロブタン類がともに生成すること，オキセタンとシクロブタンの生成比は溶媒の極性が大きくなるほど増加することを見出し，これらシクロペンテノンの ${}^3n\pi^*$ がエネルギー的に ${}^3\pi\pi^*$ に近いことを明らかにしている。

第4章はエノン光化学反応を進展させるため，2-エン-1，4-ジオン類の光化学的シクロ付加反応について研究したものである。4-シクロペンテノン-1，3-ジオンおよびその 5，5-ジメチル置換体と種々のオレフィンとの光化学反応ではほとんど定量的にオキセタン類が得られ，シクロブタン類は全く生成しないことを見出している。付加するオレフィンをテトラメチルエチレンから，イソブチレンに変え，付加の方向性

を検討した結果、上記何れのエンジオンともにイソブチレンのメチレン基がエンジオンのカルボニル酸素の方に結合したタイプのオキシタンが逆方向のオレフィン付加によるオキシタンより選択的に生成することを見出している。また、シス-オレフィンおよびトランス-オレフィンの何れを用いても生成するオキシタンは理論的に予想される4種のものであることを見出し、これらの事実から、エンジオンの $^3n\pi^*$ を経由する本反応の機構を提出している。

第5章では、直鎖状のエンジオンである3-ヘキセン-2, 5-ジオンとオレフィンとの光化学反応について述べられている。直鎖状エンジオンは環状ジオンの場合と全く相異し、特異的にシクロブタン類を与え、オキシタン類を与えないことを見出されている。また、本反応で得られる1, 2-ジアセチルシクロブタン類は両アセチル基がトランスのもののみで、これから容易にシクロブタンのトランス1, 2-ジオールおよびジカルボン酸を得ている。増感実験から、本反応の機構についても考察している。

第6章では環状エンジオンと直鎖状エンジオンの中間に位置する3-アセチル-2-シクロヘキセノンを選び、これとテトラメチルエチレンとの光化学反応を試みた結果、オキシタンとシクロブタンの両者が生成することを見出している。また、両者の生成比に対する溶媒の影響および増感反応実験からエンジオン類の三重項エネルギー準位を推測し、エンジオン類の構造が環状から直鎖状に変化するにつれ、最低三重項状態の $n\pi^*$ 性と $\pi\pi^*$ の寄与が変ると考察している。

第7章では分子内にエンジオン基とオレフィン基をもつ2, 3-ジアセチルノルボルナジエンを合成し、オレフィン存在下光化学反応を行った結果、オレフィンとの分子間シクロ付加体は得られず、分子内シクロ付加体(クワドリシラン誘導体)を与えることを見出している。

論文審査の結果の要旨

近年、有機光化学反応は新しいタイプの反応や新奇な骨格を有する化合物の合成上有用な手段として利用され、励起分子の物理化学的研究と相まって、大きな発展をしたが、未開拓な分野も少なからず残されている。著者はこれらのうち、エノン類およびエンジオン類の光化学付加反応をとりあげて研究し、独創的かつ興味深い成果を得ている。その主なものを要約すると次のとおりである。

環状エノンであるシクロペンテノン(I)とテトラメチルエチレンとの光化学反応ではテトラメチルエチレンがIの炭素-炭素二重結合に付加したシクロブタン類を与え、カルボニル基に付加したオキシタン類を与えないのに反し、Iの4位の両水素をメチル基で置換した4, 4-ジメチル体(II)ならびにエチレンジオキシ基で置換した1, 4-ジオキサスピロ[4, 4]ノナ-8-エン-7-オン(III)ではシクロブタン類のほかにオキシタン類が生成することを見出した。両者の生成量に対する溶媒の極性の影響も明らかにしている。

著者が4-シクロペンテン-1, 3-ジオン(環状エンジオン)とオレフィンとの反応ではほぼ定量的にオキシタンを生じ、シクロブタン類を生じないことを見出したことは光化学的に極めて興味深い。この反応はシクロペンテノン環をもつスピロオキシタンの新しい合成法としても注目されるべきものである。これと全く対照的に、3-ヘキセン-2, 5-ジオン(直鎖状エンジオン)とオレフィンとの反応ではシクロブタン類のみを与え、オキシタン類を与えないこと、しかも生成物の1, 2-ジアセチルシクロブタン類がトランス

体のみであることを見出したことも注目されるべき成果である。著者はまた、本生成物からシクロブタンの1, 2-ジオールや1, 2-ジカルボン酸の合成法を開発した。

環状エンジオンと鎖状エンジオンの中間の構造をもつ3-アセチル-2-シクロヘキセノン(Ⅳ)とオレフィンとの反応ではオキセタン類とシクロブタン類の両者が得られ、また、分子内にエンジオン基とオレフィン基を有する2, 3-ジアセチルノルボルナジエンとオレフィンとの光化学反応では、分子内シクロ付加が分子間シクロ付加に優先して起こることを見出し、エンジオンの構造がオレフィンとの光化学的シクロ付加反応のコースを決める上に重要なことを明らかにした。

さらに、エノン類およびエンジオン類とオレフィンとの光化学反応の各種の増感剤を用いた研究等から、光化学反応に与かるのはこれら不飽和ケトンの三重項状態であって、最低三重項状態は環状エンジオン(4-シクロペンテン-1, 3-ジオン)では ${}^3n\pi^*$ 、鎖状エンジオン(3-ヘキセン-2, 5-ジオン)では ${}^3\pi\pi^*$ であること、Ⅱ, Ⅲ, Ⅳでは ${}^3n\pi^*$ と ${}^3\pi\pi^*$ がエネルギー的に近接していることを明らかにした。

また、著者はシクロペンテノンとエーテルとの光化学反応につき詳細な研究を行ない、エーテル付加体の生成することを見出すとともに、この反応の機構を明らかにしている。

以上を要するに、本論文はエノン類およびエンジオン類とオレフィン、エーテルとの付加反応について、物理有機化学的にも、合成化学的にも興味あるユニークな成果を得たものであって、学術上、實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。