

氏 名	久保恭男 くぼ かつお
学位の種類	理学博士
学位記番号	理 博 第 581 号
学位授与の日付	昭 和 54 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	イミド化合物のオレフィンと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 広田 襄

論 文 内 容 の 要 旨

N—アルケニル脂肪族イミド、N—アルケニルフタルイミドの分子内光化学縮合反応ならびにN—メチル脂肪族イミド、N—メチルフタルイミドとオレフィンとの光化学反応を研究したものである。カルボニル化合物とオレフィンとの光化学反応は今迄多数研究されてきたがイミド・カルボニルがオレフィンと反応するか否かについての研究はこれまでなかった。

研究の結果、N—アルケニルイミド化合物のうち、N—アルケニル脂肪族イミドとN—アルケニルフタルイミドとは溶液中の反応で全く異なる挙動を示し、脂肪族イミドでは容易に分子内オキセタンを生成するのに対して、N—アルケニルフタルイミドでは同一条件下に全くオキセタンは生成せず原料が回収される。ところが、この反応をアルコール系の溶媒中で行くと容易に反応が起こり、アルコール一分子を組み込んだ形の環状化合物の立体異性体2種を与えることを明らかにしている。他方、脂肪族イミドに於いてもアルコール系溶媒中で反応を行うと、一旦生成したオキセタンが開裂した形の環状ケタールアミドを生成することを明らかにしている。

このように、アセトニリル溶媒中での脂肪族イミドの光化学反応では、N—2—アルケニル誘導体では分子内オキセタン生成反応が主反応となるが、オレフィン部分がイミド窒素から2個以上離れた構造のN—3—アルケニル、あるいはN—4—アルケニル誘導体では分子内のN—アルケニル基からの分子内水素引抜き反応が主反応となり、生成物の構造も異なる型の環状生成物が生じることを見出している。

フタルイミド誘導体の光化学反応に於いて、アセトニリルの中の反応では、全く反応生成物が生じないで、原料が回収されるのに対して、アルコール系溶媒中の反応では容易に環縮合型の生成物が生じてくることは甚だ興味のあるところであり、本研究の中心をなすものである。

N₂ レーザー・ホトリシスを用いる研究によって、反応の励起状態を研究した。アルコール溶媒中に於けるN—アルケニルフタルイミドの光化学反応は、励起一重項状態からの反応であり、先づオレフィン部分からカルボニル基に一電子移動が起こり、分子内にアニオン・ラジカル中心とカチオン・ラジカル中心とが生じ、カチオン・ラジカル部にアルコキシアニオンが、アニオンラジカル部分にプロトンが付加した

後、ビラジカルの縮環によって最終生成物ができる機構を提出している。

最後に、研究の対象としたイミド誘導体の数も甚だ多数に上り、特にN-アルケニルフタルイミド誘導体の光化学の分野に於いて、15員環もの多員環が一挙にかつかなりの収量で得られることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

従来カルボニル化合物とオレフィンとの間の光化学反応の研究は非常に数多くなされてきた。しかしながら、イミド化合物の光化学反応に関する研究は少なく、僅かに分子内水素引き反応の研究が行われてきたに過ぎなかった。申請者はイミド化合物とオレフィンとの間の光化学反応性に関する研究に着手し、極めて注目すべき成果を挙げた。

すなわち、N-アルケニル脂肪族イミド、N-アルケニルフタルイミドの分子内光化学縮合反応、ならびにN-メチル脂肪族イミド、N-メチルフタルイミドとオレフィンとの分子間光化学的縮合反応の可能性を指摘すると共に、極めて多数の化合物に対する反応を試み、広く反応の一般性を明らかにした。

とくに、脂肪族イミドと芳香族イミドとの間に大きな見掛け上の反応性の差がある事を見出した意義は大きい。その要因の完全な解明はこの申請者の研究によっては明らかにされてはいないが、問題点の存在を明らかにしたことは注目されてよい。事実によれば、N-アルケニルコハク酸イミド、N-アルケニルグルタル酸イミド、あるいは又、N-メチルコハク酸イミド、N-メチルグルタル酸イミド等のオレフィンとの間の光化学反応は水、アセトニトリル、アルコール系溶媒の中でも例外なく進行する。ところが、N-アルケニルフタルイミド、あるいはまた、N-メチルフタルイミドのオレフィンとの間の光化学反応で、溶媒をアセトニトリルとした場合には見掛け上反応は全く進行せず、原料が回収されるだけである。一方、メタノール、エタノールなどのようなアルコール系溶媒を用いると反応は容易に進行し、高い収率でアルコールを組み込んだ形の縮合生成物を生じるのである。しかしながら、上記のN-アルケニルフタルイミドの中でもN-4-アルケニルフタルイミドでは例外的にアセトニトリル中でも光化学的縮合反応を行ない、アゼピノン-2, 5-ジオン型の三環化合物を生成するのである。これは他のN-2-アルケニル、N-3-アルケニルフタルイミド誘導体では見られないことであり、極めて注目に値するところである。

申請者は、フタルイミドの反応の光化学反応の詳細を明らかにするため、その蛍光スペクトル、 N_2 レーザ・ホトリシスなどの手段を用いてオレフィン存在下のクエンチング効果を検討し、この反応が励起一重項から起るものであり、とくにアルコール系溶媒中の反応では、オレフィン部分から一個の電子がカルボニル部分に移動し、これがアルコールに付加して、中性ビラジカルを生じ最終的にこれが縮合して環化生成物を与える機構を提出した。この機構を考えることによって、15員環もの環縮合化合物が一挙に生成することを理解することができるのである。

以上、本研究は、今まで一般に反応は起らぬのではないかと考えられていた環状イミド系化合物のオレフィンとの光化学反応の可能性につき、はじめてその可能性を明らかにし、広く一般化すると共に反応に対して顕著な溶媒効果と、イミドの構造に対する依存性があることを明白にしたことは、有機化学の一分野を拡大し、ヘテロ環化合物合成法の新手段を見出したものとして高く評価できるものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。