

氏 名	松 井 和 正 まつ い かず まさ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 436 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 9 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	若干の光化学反応の有機合成化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 庄 野 達 哉 教 授 松 浦 輝 男 教 授 岡 野 正 彌

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、数種の不飽和化合物及び高歪化合物の光化学的挙動を合成化学的並びに反応機構的見地から研究したものであって、序論、本編4部及び結論より成っている。

第一部においては、ベンズアルデヒドと1-アルキンとの光反応によって、インダノン誘導体及びオキセテンを経ると考えられる1:1付加体が生成することについて述べている。前者の化合物の生成機構は、適当に重水素置換した反応試薬を用いることにより、ベンゾイルラジカルの1-アルキンへの付加反応によって開始されるものであることを明らかにした。さらに、両者の生成物の比を決定するのは、1-アルキンにおける三重結合の置換基の電子供与能力であることを示唆している。

第二部においては、フェニル基及びカルボニル基と共役した炭素-炭素三重結合が、光励起により、種々のアルケンと反応し、シクロブテン類を与えること、並びに、種々の非共役ジエンと反応し、シクロブテン類の他に、ジシクロプロピル類を与えることについて述べている。相当する炭素-炭素二重結合化合物の光化学的挙動と比較して、三重結合の励起状態の特徴について論じている。非共役ジエン類との光反応では、二重結合同志の分子内での相対的位置が、ジシクロプロピル類の生成に関係していることを明らかにした。

第三部においては、アセチレン化合物、アレン化合物及びその類縁体の光極性付加反応について述べている。鎖状アセチレン、歪を有する環状アセチレンは共に、光励起により、酢酸の付加反応を行うが、前者と後者では、反応に関与する励起状態が異なることを示唆した。後者と同数の炭素を有する環状オレフィンでは、全く光極性付加反応を行わないこと、歪を有さぬ環状アセチレンは、鎖状アセチレンと同一の挙動を示すことなどから、アセチレンの励起状態に対する歪の影響を考察した。さらに、アレン化合物の光極性付加反応を初めて見出し、酢酸の付加の位置選択性、配向性を論じている。フェニルアレン類の光反応では、フェニル基と共役していない二重結合に酢酸が位置選択的に、かつ配向性よく付加することを、さらに置換基効果などより検討を加え、反応に関与するアレンの励起状態について考察している。また、

一般に鎖状オレフィン類の光極性付加反応は、その励起一重項より起るといわれているのに対し、フェニルアレンの反応は、主として三重項より進行することを明らかにした。さらに、アレン類縁体であるケテンイミンも同様な光極性付加を行うことについても述べられており、反応にあずかる励起状態についても若干の考察がなされている。

第四部においては、高いP性を有する炭素-炭素中央結合を持つ高歪化合物、ビシクロブタン類の光化学的挙動が述べられている。フェニル基とビシクロブタンの中央結合とが互に共役しうる位置にあるような化合物を、光励起することにより、その中央結合が解裂し、次いで同一分子内のアルキル基が転位し、単一の生成物を与えるという異性化反応を見出している。中央結合の解裂様式については、転位の選択性、フェニル基の置換基効果などを検討することにより、ラジカル的というよりむしろイオン的であることを示唆している。さらに反応に及ぼす溶媒効果、転位に及ぼす置換直効果を検討し、そのイオンの不安定中間体または遷移状態に関して考察を加えている。さらに、ビシクロブタン類の酸、熱反応による異性化についても検討している。

最後に、第一部より第四部までの結果の総括がなされている。

論文審査の結果の要旨

光化学反応による有機化合物の合成の特徴は、歪のかかった分子や複雑な分子を比較的容易に合成出来ることにある。また一方反応機構の立場から眺めれば、通常の有機反応が振動励起状態からの反応であるのに対して一般に電子励起状態からの反応であり、かつ多重度の問題が関与することが大きな特徴である。

本論文において著者は有機合成化学ならびに有機反応機構の両者の立場に立って、アセチレン化合物、クムレン化合物、フェニル置換トリシクロヘプタン化合物などの光化学反応における挙動を詳しく検討し合成化学的には勿論、反応論的にも極めて独創的な、かつ興味深い結果を得ている、その要点を列挙するとつぎのようである。

(1) 末端アセチレン化合物とベンズアルデヒドとの光付加反応でオキセテンを経由すると考えられる 1:1 付加体の生成すること、およびベンズイルラジカルの関与によってインダノン誘導体の生成することを、その反応機構と共に初めて明らかにした。

(2) 芳香族核あるいはカルボニル基と共役したアセチレン結合はオレフィン類との光付加環化反応によりシクロブテン誘導体を与えるが、この時これらアセチレン化合物は相当する二重結合化合物とは異なって高い反応性を示すことから、これらアセチレン結合の励起状態の特徴を明らかにした。更に種々の配置を持った非共役ジエンとこれら共役アセチレン化合物との光化学反応ではシクロブテン誘導体と共にジシクロプロピル誘導体の生成することを初めて明らかにし、この2種の生成物の生成の選択率は非共役ジエンの分子内における二重結合の位置および二重結合相互間の相対的な位置関係により大きく支配されることを示唆している。

(3) アルキル置換アセチレン化合物に対する酢酸の光極性付加反応が可能であり、1:1 付加体の生成することを明らかにすると共に、三重結合が歪を有する場合と、歪を持たない場合とでは反応に関与する

励起状態の異なることを示唆し、三重結合の光励起状態に対する歪の影響について有力な知見を得た。

(4) アレン化合物に対する酢酸の光極性付加反応が可能であることを初めて見出すと共に、酢酸の付加の位置選択性、配向性などに著しい特徴のあることを明らかにした。すなわち、たとえばフェニルアレン類においては、一般の鎖状オレフィン類の光極性付加反応とは逆に、主として励起三重項より反応の進行すること、またその付加の配向性が通常の酸触媒反応のそれとは逆で、フェニル基と共役していない二重結合に対して酢酸の付加する事実を明らかにし、従来明らかでなかったアレンの光励起状態に有力な知見をもたらした。またアレン類縁体であるケテンイミンに対しても同様な光極性付加反応が定量的な収率で進行することを示し、その合成化学的意義を明らかにした。

(5) ビシクロブタン類の中央炭素間結合の如く大きな歪を有する一重結合は高いP性を有すると考えられているが、この高いP性を有する結合とフェニル基とが共役可能な位置にある化合物を光励起すると容易に中央結合が開裂し、更に引続いて骨格の転位の起る新反応を見出し、その機構を明らかにした。この種の異性化反応は熱、金属イオンまたは錯体による反応では認められないものである。さらに種々のビシクロブタン類の酸、熱反応による新しい異性化反応を明らかにした。

以上本論文に収められた諸研究はアセチレン、クムレン、あるいは高歪化合物など、高いP性を有する結合の光励起活性種の化学的挙動を明らかにすることによって合成化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものと考えられる。

したがって学術上、工業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。