

氏 名	柴 田 勝 喜 しば た かつ よし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1098 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 9 月 25 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	光照射で誘起される付加，転位反応に関する二，三の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 安 藤 貞 一 教 授 河 西 三 省

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は光照射で誘起される付加，転位反応に関する二，三の研究と題し，5章から成っている。

第1章は緒論および全論を通じての総括である。まず近年における有機光化学のいちじるしい進歩とその重要性とを述べ，ついで各章研究結果の概要ならびにそれによって得られた新知見が簡単にまとめている。そして著者の関心が合成化学的な有用性と反応機構の解明にあることを強調している。

第2章では光誘起による6および7員環シクロアルケン誘導体への極性付加反応について記述している。2-および3-シクロヘキセノールのカルボン酸エステルをプロトン性溶媒に溶かし，三重項増感剤としてのキシレンを加えて光照射する。その結果高度の位置選択性をもって，溶媒たとえば酢酸，アルコールなどが極性付加した形の1，3-シクロヘキサジオール誘導体および1，4-ジオール異性体がそれぞれ生成するという新事実を見いだした。7員環オレフィンエステルを反応基質とする場合には硫酸少量の共存が必要であり，収率も低下するが，付加の位置選択性は同様に観察されることを示した。オレフィン結合は光励起体を経由してひずんだトランス配置に変わり，プロトンが付加してカルボニウムイオンとなり，結局溶媒付加体を生じるという経過を提唱している。アセトキシ基が付加の方向を強く支配するのは，隣接基関与によってカルボニウムイオンを安定化するためと説明される。本反応は6，7員環のシクロアルカンジオール誘導体を高選択的に1段階で製取する途をひらいたものである。

第3章ではトランス-アゾベンゼンを塩化アシルに溶かして光照射すると，N，N'-ジアシルヒドラゾベンゼンの核塩素化体が異性体混合物として得られるという反応をとりあげている。生成物の分析については，著者が苦心して開発した新方法が有効であったという事実を述べている。水素化リチウムアルミニウムを用いて還元のもの，ガスクロマトグラフィーによって生成物を調べる。本法によって上記反応生成物における異性体の分別，定量，構造決定を行ない，新知見を得た。さらに反応の中間体であるN-モノアシルヒドラゾベンゼン類の単離に成功し，かつその塩素化されたベンゼン環に直結した窒素が $>NH$ であって， $>N-Acyl$ でないことを，上の分析方法によって明らかにしている。その他多数のアゾ化合物についてこの反応を試み，アゾベンゼン類では電子供与基のついたベンゼン環の方が，ナフタレンアゾベンゼンでは

ナフタレン環の方が選択的に塩素化されるという事実を見いだしている。要するにアゾ基は常態のトランス配置が光照射によってシスに異性化される。アシル陽イオンがより親核的な窒素にトラップされ、他方の窒素をニトロニウムイオンとして非局在化している芳香環が塩化物イオンで攻撃され塩素化される。塩素導入位置はこうした説明を満足するものである。

第4章は Schiff 塩基と塩化アセチルとの光反応を取上げている。塩化アセチルに溶かしたN-ベンジリデンアニリン誘導体に254 nmの光を当てると、主生成物としてC, N-ジアセチル化体が生成することを認めた。両成分はまず熱的に反応してN-アセチル化体を生じ、光化学的に、おそらくラジカル機構により、C-アセチル化が進むとされている。

第5章はN-アセチルヒドラゾベンゼン類の光照射を論じている。もっぱら $-CO-N<$ 結合の開裂がおこってアゾベンゼンが生成する。他方 N, N'-ジアセチルヒドラゾベンゼンの光照射では N-N 結合の開裂がおこり、アセトアニリドが生成することを見いだした。こうした顕著な相違をもたらす要因を考究するとともに、副生成物についても構造を決め、生成過程を論じ、光化学反応の全体像を解明している。

付録では本研究の契機となった染色化学関係の著者の研究の概要を記述している。

論文審査の結果の要旨

著者は多年染色化学の研究に携わり、高分子と低分子の接点における有機化学に関心を抱き続けて来た。光の作用でおこる有機化合物の反応は染色化学、繊維化学の領域でも重要なテーマのひとつであるが、方法論に問題があって十分な研究がなされていない。著者はたまたま低分子有機光化学の研究を手がける機会をつかみ、光化学的付加、転位反応についていくつか基礎的研究を行なうに至り、本研究に結実したものである。その主な成果を要約すると、つぎのとおりである。

(1) 6員環, 7員環のシクロアルケンがアリル位(3位)にアシルオキシ基をもつとき、キシレンのような三重項増感剤の共存下、アルコール、脂肪酸などのプロトン性溶媒中で光照射すると、基質オレフィン結合がプロトン化されて、カルボニウムイオンを生じ、溶媒を付加させる。結局高選択性をもって1, 3-シクロアルカンジオール誘導体が生成する。一方基質のアシルオキシ基がホモアリル位(4位)に存在するときには、生成物は1, 4-シクロアルカンジオールの誘導体ばかりとなる。著者の発見したこれら高選択的反応は合成化学的に重要であるばかりか、いろいろな応用の可能性を含んでいる。

(2) トランス-アゾベンゼンは光照射によってシス体に異性化する。このとき塩化アシルが共存すると、アゾ窒素の一方にはアシル陽イオンが、他方の窒素に直結するベンゼン環には塩化物イオンが導入される。結果 N, N'-ジアシルヒドラゾベンゼンの一方の芳香環がモノ塩素化された生成物が収率よく得られる。こうした反応の経過を多数の実験により、十分な証拠を集めて解明した。

(3) 上記反応の中間体であるN-アシルモノクロロヒドラゾベンゼン体を単離、構造決定に成功したことは、この反応を考える上で最大の拠りどころとなっている。本品をふくめ多数のヒドラゾベンゼン誘導体の分析には著者考案の新方法が活用された。これは N-N 結合の還元分解とガスクロマトグラフィーを組合せたもので、本研究に直接威力を発揮したものであるが、示唆に富む業績といえる。

(4) シッフ塩基と塩化アセチルとの光反応, N-アセチルヒドラゾベンゼン類の光反応について興味あ

る新事実を認めている。

要するに本研究では有機光反応に関するいくつかの新知見が得られており、学術上實際上寄与するところが少ない。

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。