

氏 名	北 浦 良 彦
	きた うら よし ひこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 217 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 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	Steric and Substituent Effects in the Photochemical Reactions of Aromatic Ketones and Nitro Compounds (芳香族ケトンおよびニトロ化合物の光化学反応における立体および置換基効果)

論文調査委員 (主 査) 教授 松浦輝男 教授 吉田善一 教授 三枝武夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は芳香族ケトンと芳香族ニトロ化合物の光化学反応における立体効果と置換基効果を有機化学の立場から研究した成果をまとめたもので、緒論、本編6章および総括からなる。

緒論においては、著者がこの研究に着手した動機と背景が述べられている。すなわち有機光化学における立体効果の重要性について触れ、さらに励起分子の立体構造に関する知識が少ない現状からみて、適当な置換基を導入することによって基底状態の分子に特定の立体効果を与え、光化学反応における影響を調べることの必要性を指摘している。このような観点から行なった本研究の概要をまとめている。

第1章では、アルキル2, 4, 6-トリメチルフェニルケトンの光化学反応におけるアルキル基の大きさの影響を調べた結果が述べられている。アルキル基が小さいときは、o-アルキルフェニルケトンでは従来知られなかったベンゾシクロブテノール類の生成が起り、アルキル基が大きくなると Norrish の Type I 開裂が優先して起ることを見出している。またこの二つの型の反応の起りやすさと出発物質の電子衝撃における分裂反応とに相関関係があることを指摘している。さらにこれらの光反応が、 n, π^* 三重項状態の立体電子的因子によって説明できると述べている。

第2章においては、上述の光反応を2, 4, 6-トリアルキル置換アセトフェノンおよびベンゾフェノンに拡張した結果が述べられている。両群の化合物はいずれもベンゾシクロブテノール類を生成するが、アルキル基が大きくなりカルボニル基の立体障害が増加するにつれてトリアルキル基がゾフェノン類の反応性が顕著に高まるのに反し、トリアルキルアセトフェノン類の場合にはこのような立体効果は認められていない。これらの結果に対し、反応に関与する励起状態が n, π^* 三重項性ではなく、それぞれ π, π^* 一重項性と π, π^* 三重項性をもつためであろうと推定している。さらに2, 4, 6-トリエチル置換体からのベンゾシクロブテノール体の生成に立体選択性のあることを見出し、若干の立体化学的考察を加えている。

第3章では、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシアセトフェノンおよびベンゾフェノンの光反応が詳

しく研究されている。これらの光反応が用いられた溶媒の性質に顕著に依存すること、特に無極性溶媒中では脱 t -ブチル化が起こるという興味ある事実を見出している。重水素置換体を用いた実験結果、さらに無極性溶媒中の光酸化によって 2, 6-ジ- t -ブチル-p-ベンゾキノンと酢酸（または安息香酸）に酸化開裂するなどの事実と合わせて、これらの化合物が励起三重項状態を経てフェノールのケト型互変異性体に転位する機構を提出している。

第 4 章では、2, 6-一位に種々の置換基をもつニトロベンゼン類の光反応における置換基効果と立体効果が述べられている。メチルおよびクロル置換体については水素供与性溶媒中で光還元が優先するが、含水溶媒中ではニトロ-亜硝酸エステル転位が起こる。一方イソプロピル置換体では側鎖の α -炭素への酸素転移が、エチルおよび t -ブチル置換体では β -炭素への酸素転位が起り、種々の新しい型の光反応生成物が生成することを見出している。さらに消光実験と相対反応性の比較から、前者の型の反応は三重項、後者の型の反応は一重項励起状態から起ると示唆している。

第 5 章で PhCOR と $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$ 型の非対称芳香族ケトンの光還元立体選択性について論じている。イソプロピルアルコール中で生成するピナコールの立体異性体の dl/meso 比は、前者では R 基が大きくなるにつれて増加する傾向にあり、後者では $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ の場合には 1, $\text{X}=\text{OCH}_3$ の場合は 1, 25 となることを認め、置換基の効果について若干の考察を加えている。

第 6 章では、アセトニルアセトフェノンの光還元反応について述べている。この化合物からは対応するピナコールの dl および meso 異性体が二次的に変化した生成物が得られるが、それぞれ dl および meso -ピナコールに起因する生成物の比が、用いた溶媒によって顕著に変わることを見出している。この際、 meso -ピナコールに起因する生成物が優先して生ずるが、この結果を反応の遷移状態の立体配座の観点から解釈できるとしている。

最後に総括として以上の結果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

有機化学における立体効果および置換基効果については広汎な研究が行なわれていて、かなり理解されているが、最近注目を集めている有機光化学の分野ではこれらの効果特に立体効果については、励起分子の立体構造に関する知見が乏しいため未開拓の研究領域として残されている。

著者はこの点に着目して、光化学反応が比較的良好に研究されている芳香族ケトンとニトロ化合物を採り上げ、これらに特定の立体効果を与える置換基を導入することによって光化学反応に及ぼす影響を追求し、多くの新しい知見を得たのである。この研究によって得られた主なる成果はつぎの通りである。

アルキルフェニルケトンの 2, 4, 6 位にメチル基を導入してカルボニル基に立体障害を与えると、従来 O -メチル芳香族ケトンについて知られている光エノール化反応で止らず、ベンゾシクロブテノール誘導体へ環化するという事実を見出した。この際カルボニル基の立体障害が大きくなるにつれて CO -アルキル結合の光開裂が優先するが、これが出発物質の電子衝撃による分裂の起り易さに関連があることを認めている。

この光反応を 2, 4, 6 位にアルキル基の置換したアセトフェノンとベンゾフェノンに拡張し、いずれ

の場合も好収率でベンゾシクロブテノール体へ環化することを確め、さらにこれら2種の化合物群で反応性と生成物の立体選択性に著しい差があることを見出した。

つぎに、2, 6位に種々のアルキル基を置換したニトロベンゼン類の光化学反応を追求し、メチル置換体ではニトロ基の立体的なねじれに起因するニトロ-亜硝酸エステル転位が起りやすいのに対し、イソプロピル置換体では α 位への分子内酸素転移が、エチルおよび t -ブチル置換体では β 位への分子内酸素転移が起り、従来知られていない多くの新しい型の生成物を与えることを見出した。

分子の立体ひずみの影響を検討するために、3, 5位にかさ高い t -ブチル基を導入した4-オキシアセトフェノンと4-オキシベンゾフェノンの無極性溶媒中の光反応で、 t -ブチル基が脱離する新反応を見出し、この反応がフェノールのケト型互変異性への転位を経て起るという機構を提出し、実験的支持を与えている。

このほか、非対称芳香族ケトンの光還元剤の立体選択性に対する置換基効果を検討し、置換基の立体および電子の効果によって生成ピナコールの dl と $meso$ 異性体の生成比が影響をうけることを認め、特にアセトニルアセトフェノンの光ピナコール化反応において $meso$ 異性体が優先する理由を、遷移状態の優位立体配座を考慮して説明している。

以上要するに本論文は、基底状態の分子に立体障害あるいは立体ひずみなどの種々の立体効果を与えることによって、従来の光化学反応の知識から予想されるものとは異なる多くの新反応を見出し、有機光化学反応の開拓のための新しい手法を提供するなどこの分野の研究に重要な貢献をもたらしたもので、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。