

Title	STUDIES ON PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF SIMPLE ALKENES
Author(s)	井上, 佳久
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1547
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	井 上 佳 久
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 9 1 0 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	脂肪族オレフィンの光化学反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 桜井 洸 (副査) 教 授 園田 昇 教 授 大河原六郎 教 授 大平 愛信 教 授 阿河 利男 教 授 竹本 喜一 教 授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、脂肪族オレフィンの直接および増感光励起により生成する励起種の性状および化学反応性を解明することにより有機合成化学への応用に関する基礎的知見を得るとともに、中間に生成する励起種の電子状態がその反応選択性に及ぼす効果について検討を加えたものである。その内容は緒言、本文3章および総括からなる。

緒言では、近年著しい進展を遂げ、注目を浴びている有機光化学の特徴を述べ、脂肪族オレフィンの光化学反応に関する研究の意義と内容の概要を述べている。

第1章では、6～9員環脂肪族オレフィンを185 nm 光で直接励起した際に生成する電子的励起種とその化学反応性に関して、気・液両相における光分解挙動の比較、生成物収量の動力的考察、重水素標識実験等を行なうことにより、検討を加えている。すなわち、直接光励起では $\pi, R(3s)$ Rydberg 状態および π, π^* 励起一重項が生成し、前者はカルベン中間体を経る新規な転位反応を起こすことを明らかにしている。一方、励起一重項からは振動励起された基底状態を生じアリル解裂を起こすが、液相ではシストランス異性化が効率よく起こり、従来ほとんど研究のないシクロヘプテン、シクロヘキセンの高ひずみトランス体を与えることを見い出している。さらに直接光照射の合成化学的応用として、トランス-シクロオクテンの簡便な一段階合成法を開発している。

第2章では、脂肪族オレフィンの気相光増感反応を行ない、生成する振動励起された三重項オレフィン (T_1^*) の化学反応性について前章と同様な手法により検討を加えている。従来 T_1^* の反応としては、アリル結合の解裂が知られているにすぎなかったが、本研究により鎖状環状を問わず二重結合のr位に水素を有するオレフィンの T_1^* は6員環遷移状態等を経る新規な分子内水素移動反応を効率

よく行なうことを明らかにしている。

第3章では、2つの 2π 電子系を用いて、反応に関与する励起種の電子状態とその反応性との関連についてさらに詳細に検討を加えている。

第1節では、立体化学的方法により4, 5-ジメチルシクロヘキセンの光分解におけるスピン相関効果を明らかにし、さらに中間にホットビラジカルが介在することを示唆している。第2節では、シクロオクテンのシストランス異性化反応において中間に生成する電子的励起種のスピン多重度および振動励起が光定常状態におけるトランス/シス比に顕著な影響を及ぼすことを見出し、その機構を解明している。

総括では、各章で得られた結論を要約するとともに、その成果を「脂肪族オレフィンの光化学」として体系化することを試みている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、従来全く体系的研究の行われていない脂肪族オレフィンの光励起により生成する電子的励起種の性状および化学反応性を解明し、体系化することにより、その有機合成化学への道を拓いた。特に従来多くの励起状態を含む複雑な電子系でのみ議論されていた電子状態と反応性との関連を最も単純化した 2π 電子系について明確にした意義は大きい。

以上のように脂肪族オレフィンの光化学反応を体系づけたことは、不飽和結合を有する多種多様の有機化合物の光化学反応を論じる学術上にも、また合成化学への応用面にも貢献する所が大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。