



Title	Synthesis and Photochemistry of Some Bridged Bicyclic Systems
Author(s)	Sugihara, Yoshikazu
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2225">https://hdl.handle.net/11094/2225</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

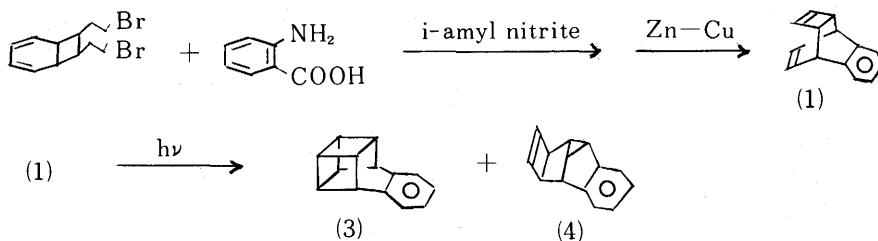
【28】

氏名・(本籍) 杉 原 美 一  
 学位の種類 理 学 博 士  
 学位記番号 第 2921 号  
 学位授与の日付 昭和48年9月20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 架橋ビシクロ化合物の合成と光化学  
 論文審査委員 (主査) 教授 村田 一郎  
 (副査) 教授 桜井 洋 教授 中川 正澄  
 教授 三角 荘一

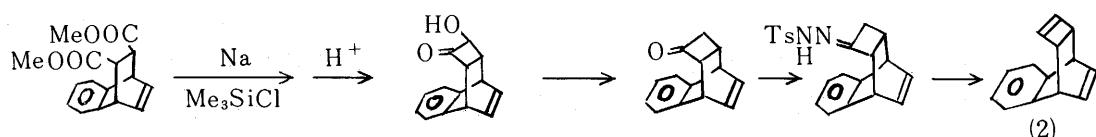
論文内容の要旨

有機光反応は反応機構上、及び合成への応用の観点から近年、非常な注目を集め、特に高歪み化合物の合成に際し、重要な役割を果してきた。そこで最終的には理論有機化学上興味ある化合物の合成に応用する目的で、幾つかの化合物を合成し、その光反応性を検討した。

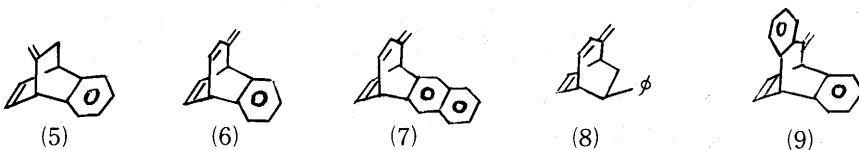
第二章では、最近徐々に着目されてきた四員環を縮合した化合物(1)を合成し、その反応性を検討した。



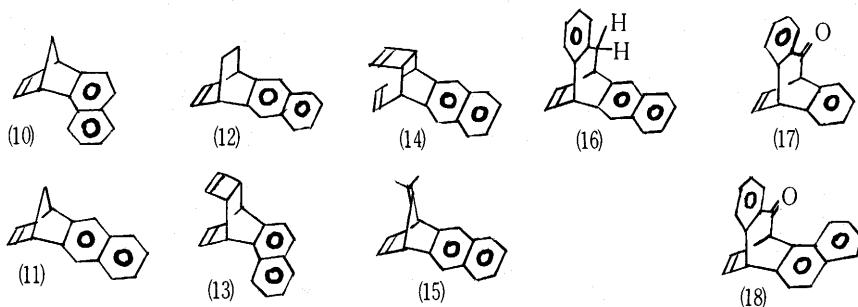
化合物(1)には幾つかの光反応経路が考えられるのにかかわらず高収量で(3)と(4)を与えること、重水素化の実験により、di- $\pi$ -methane型の反応を起こし化合物(4)を与えることが明らかとなった。さらに化合物(1)の異性体である(2)を合成し、縮合四員環を持つ化合物の合成に一般的に応用できる方法を見い出した。



第三章では単環式化合物の光反応において、支配的な因子であると考えられているfree rotar hypothesisに着目し、双環式化合物(5)(6)(7)(8)(9)の光反応について検討し、かならずしも常にこのhypothesisが適用できるわけではないことを見い出した。



さらに縮合多環式芳香族化合物の合成の観点から、ナフタレン環の縮合した架橋化合物(10)(11)(12)(13)(14)(15)(16)及び、ケトン(17)(18)について光反応を試み、ナフタレン環の縮合した化合物は、増感反応の条件下で、容易に転位を起こすものと、転位が起きにくいものの二通りに分かれる傾向にあること、ケトン(17)(18)は、一般的なケトンとは異なり、[1, 2] Shift は起こさず、極めて高収量でケトンの [1, 3] Shift による生成物を与える、合成上興味ある反応であることを見い出した。



#### 論文の審査結果の要旨

有機光化学反応は高歪み化合物の合成に対して極めて大きな役割をはたしているが、その反応経路が多様であるためその中の一つの可能性を進んで或る化合物の合成スキームに組み入れることは困難である。

杉原君は従来一般に認められてきた光化学反応の假説を架橋ビシクロ化合物の光反応にも適用しうるか否かを検討し、最終的には各種の合成に応用する目的で多くの架橋ビシクロ化合物の独自の合成法を開発してその光化学反応について研究を行った。

すなわち、トリメチルクロルシランを用いるアシロイン縮合を利用して新しいベンゾ( $\text{CH}$ )<sub>10</sub>炭化水素を得、また不飽和7員環ケトンに対する付加反応によって種々のビシクロ[3, 2, 2]ノナン系化合物の合成法を確立した。これらの化合物の光化学反応においてベンゾトリシクロ[4, 2, 2, 0<sup>2,5</sup>]デカトリエン系化合物はdi- $\pi$ -methane型の転位をおこすことを巧みな重水素標識実験で明らかにした。また、従来、エキソ-メチレン基をもつ化合物の光化学反応は三重項励起では進行しないことが一般に認められ free rotar の假説として知られていたが、架橋ビシクロ化合物の場合には光増感の条件でも転位をおこすという新しい事実を見出して、光化学反応を合成に応用する際の有用な指針と反応機構解明に対する重要な結論を得ている。さらに、 $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和ケトンが三重項励起でカルボニル基の1, 2-シフトをおこすという一般則も架橋ビシクロ化合物には適用されず、定量的に1, 3-シフトによる生成物を与えることを確認した。

以上の如く、斬新な考え方の下に各種の架橋ビシクロ化合物を合成すると同時に、この光化学反応を研究することによって新しい型の反応を見出したものであって、有機合成化学、有機光化学の両分野に対する貢献は大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。