The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF AROMATIC NITRILES
Author(s)	Mizuno, Kazuhiko
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24543
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【21】

氏名・(本籍)	水野一彦（みずの かずひこ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3506 号
学位授与の日付	昭和51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	**芳香族ニトリル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 大河原六郎　教授 竹本 喜一　教授 林 晃一郎 教授 園田 昇　教授 阿河 利男　教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

光シクロ付加反応は炭素ー炭素あるいは炭素ー酸素などの結合を容易に生成して，熱反応では合成困難な種々の環状化合物の有用な合成法として用いられてきた。シクロ付加体の立体化学は合成化学上，極めて重要な意味を持っており，光シクロ付加反応におけるその立体化学は，励起活性種の違いとビラジカルなどの中間体によって説明されてきた。ところが最近，基底状態で電子的に何ら相互作用がなく励起状態でのみ相互作用を生じる電荷移動型励起錯体，すなわちエキサイプレックス（以下Exと略す）が光シクロ付加反応，特に芳香核への光シクロ付加に重要な役割を果たしていることが示唆されるようになってきた。

これまでExの生成および消光過程は光化学初期過程に関する研究としとして分光学的に詳しく研究されてきた。ところが，光反応でExから実際得られる生成物までの過程については，ほとんど研究がなされていない。

本研究は，これらの観点から芳香族ニトリルを電子受容体とし，種々の電子供与体との光反応について，芳香核への光シクロ付加反応を検討し，その生成物の立体化学とExの反応に果たす役割に関する基礎的知見を得ることを目的として行ない，以下に示すような新しい知見を得た。

1）芳香族ニトリルを電子受容体とし，フランあるいは電子豊富オレフィンを電子供与体とする光反応では，芳香核への光シクロ付加が効率よくおこり，新しい環状化合物を好収率で与えることを見い出した。

2）上記反応のいくつかについて，動力学的考察からExが反応に関与していることを明らかにした。

3）Ex 生成系の光シクロ付加反応では，立体選択性，立体特異性などが認められ，Ex の構造的因子が付加に関与している可能性を示した。

4）Ex を経由する芳香核への方向選択的な光シクロ付加を応用して，芳香核へアルキル基を導入する新しい型の反応を見い出した。

5）Ex 生成系が極性溶媒中でイオンラジカル種を生成しやすいという点に着目して，光化学的に系中に生成していると考えられる芳香族炭化水素カチオンラジカル種と求核試剤との反応を検討し，合成化学的に興味深い光バーチ還元および光シアノ化が効率よくおこることを見い出した。

本論文は最近有機光化学反応の重要な中間体として提案されているエキサイプレックス（電荷移動型励起錯体）を経由する芳香族ニトリルの光化学反応について研究したもので，合成化学的に有用な芳香核への光シクロ付加反応を検討し，その生成物の立体化学とエキサイプレックスの反応に果たす役割に関する基礎的知見を得ることを目的としており，内容は緒言と本文6章および結論よりなっている。

緒言では本研究の目的，意義およびその概要を述べている。

第1章から第3章では芳香族ニトリルとして9－シアノアントラセン，9－シアノフェナントレンおよび2－ナフトニトリルを用い，フラン，ビニルエーテルなどの電子豊富オレフィンとの光シクロ付加反応について研究を行ない，基底状態の反応では合成困難な種々の環状化合物を容易にかつ好収率で合成できること，およびこれらの反応のいくつかについて動力学的考察からエキサイプレックスが反応に関与していることを明らかにしている。

第4章では芳香族ニトリルへの光シクロ付加反応における立体化学について検討を行ない，9－シアノアントラセンや9－シアノフェナントレンがフランおよびビニルエーテルに対し基質選択性を示すこと，あるいは1－ナフトニトリルがインデンやフェニルビニルエーテルに対し熱力学的に不安定なエンド体のみを与えることなどから，エキサイプレックスの構造的因子が立体特異性に大きく関与している可能性を示している。

第5章では1－ナフトニトリルとアルキルビニルエーテルとの方向選択的光シクロ付加反応を合成反応に応用することを目的として，エノールと合成的に等価と思われるシリルエノールエーテルと1－ナフトニトリルとの光反応を行ない，得られた付加体の加水分解によって好収率で芳香核へアルキル基を導入する新しい型の反応について述べられている。

第6章ではエキサイプレックス生成系が極性溶媒中でイオンラジカル種を生成しやすいという点に着目して，1，4－ジシアノベンゼンを電子受容体に用い，光化学的に系中に生成すると考えられる芳香族炭化水素カチオンラジカル種と求核試剤との反応を検討し，合成化学的にも反応機構的にも興味深い光 Birch 還元および光シアノ化が効率よくおこることについて述べられている。

結論においては以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は芳香族ニトリルとフラン，ビニルエーテルなどの電子豊富オレフィンや芳香族炭化水素との光化学反応について，その基礎的な研究をまとめたもので，芳香核への光シクロ付加反応において立体選択的あるいは立体特異的な光シクロ付加体が効率よく得られること，および生成物の立体化学に中間体としてのエキサイプレックスが重要な因子として働いていることが明らかにされている。また芳香族ニトリルと芳香族炭化水素との光反応ではイオンラジカル種を合成反応に適用する積極的な試みがなされている。

これらの研究によって得られた知見は，学術ならびに応用の両面において有機光化学ならびに有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。