



Title	カルボニル化合物およびスチルベン誘導体の光付加反応に関する研究
Author(s)	久保田, 忠俊
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30769
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[8]

氏名・(本籍)	久保田忠俊
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 2772 号
学位授与の日付	昭和 48 年 3 月 24 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	カルボニル化合物およびスチルベン誘導体の光付加反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 桜井 洸 (副査) 教授 松田 住雄 教授 大平 愛信 教授 大河原六郎 教授 竹本 喜一 教授 阿河 利男 教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

本論文は、光付加反応において合成的および機構的に重要な事実を見出すことを目的として、カルボニル化合物およびスチルベン誘導体の光照射により生成する励起種の各種基質に対する反応挙動について検討したものである。その内容は緒言、本文 2 章および総括からなっている。

緒言では、歴史の浅い有機光化学の発展に対する基礎的データの集積の必要性と、本論文の目的との意義について述べている。

第 1 章では、カルボニル化合物のジエンに対する光付加反応について述べている。第 1 節では、ベンゾフェノンとノルボルナジエンの反応を検討し、オキセタンのほかに 1.4-ビラジカルを経て生成したと考えられる新しい型の付加体が得られている。第 2 節では、プロピオンアルデヒドと 1.3-シクロヘキサジエンの反応を検討してビニルオキセタンの生成を認め、ケイ光消光および動力学的研究により、オキセタンは一重項励起状態のアルデヒドがジエンを攻撃して生成することを明らかにした。さらにこの消光速度定数の対数とジエンのイオン化ポテンシャルの直線関係によりエキサイプレックス中間体の存在を示唆している。

第 2 章では、スチルベン誘導体の光付加反応について述べている。第 1 節では、ジフェニルアセチレンのノルボルナジエンへの付加反応を検討し、ジフェニルシクロブテンを経る新しい型の付加体を得ており、さらにその中間体の裏づけと応用としてジフェニルアセチレンと 1.5-シクロオクタジエンより、他の方法では合成困難なカゴ型生成物を好収率で得ている。第 2 節では、スチルベンとピロールおよび 1-メチルピロールの反応を検討し、1-メチルピロールによるケイ光消光におけるエキサイプレックス発光の出現と、動力学的研究より、これらの反応がエキサイプレックスを経由してすすむことが示唆されている。しかし生成物としてピロールより 1:1 付加体が得られるのに、1-メチルピロールよりは対応するものが得られず、ピロール-1-d を使用した研究よりピロールの N-水

素がこの付加反応に重要な寄与をしていることを確かめるとともに、1-メチルピロールについても光反応では数少ない酸触媒効果による1:1付加体の生成が認められている。第3節では、イソシアナートを基質とする光付加反応の最初の例と考えられるスチルベンとフェニルイソシアナートの反応より β -ラクタムを得ている。

総括では以上の結果がまとめられている。

論文の審査結果の要旨

有機光化学は10数年来急速に発展しつつあるが、統一かつ一般的適用性の確立に対してまだまだ基礎的データの集積を必要とする段階である。本論文は、光照射により生成する有機化合物の励起状態の多様性を、合成化学的および反応機構的な立場より追求することを目的として、カルボニル化合物およびスチルベン誘導体の種々の基質に対する光付加反応について研究を行ない、いくつかの新しい知見を得ている。すなわちカルボニル化合物とスチルベン誘導体を光励起することによって、合成化学的に興味ある多くの新しい型の反応を見出し、また新しい生成物を得ている。さらにケイ光消光および動力学などの基礎的研究によって、両系においてエキサイプレックス中間体の存在を示唆するなど、光化学の研究開発に新機軸を投じたものであって、工業的にも学術的にも貢献するところ大であると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。