



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Studies on Reactive Intermediates in Cycloreversion and Cycloaddition Reactions                                                                 |
| Author(s)    | 中林, 健一                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1993, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/38531">https://hdl.handle.net/11094/38531</a>                                                             |
| 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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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

|               |                                                                                                                    |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | なかばやしけんいち<br>中 林 健 一                                                                                               |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                          |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 0 9 3 5 号                                                                                                      |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 5 年 9 月 21 日                                                                                                   |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第2項該当                                                                                                       |
| 学 位 論 文 名     | Sutdies on Reactive Intermediates in Cycloreversion<br>and Cycloaddition Reactions<br>(環開裂及び環化付加反応における反応中間体に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 高 椋 節 夫<br>教 授 城 田 靖 彦    教 授 柳 田 祥 三    教 授 横 山 正 明<br>教 授 新 原 皓 一                                    |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機分子が環開裂あるいは環化付加反応するときに発生する反応中間体に着目し、その固有の性質と化学反応性との相関性に関する一連の研究結果をまとめたものであり、緒論と結論を含む4章からなっている。

緒論では、本研究の背景、意義、目的および研究内容の概要について述べている。

第1章では、パルスラジオリシス法により、ペリレンをモニターに用いて、無置換の不飽和環状化合物の化学反応性を、主として三重項の寿命から検討している。これまで測定困難であった4, 5員環オレフィン並びに種々の環状ジエンについて、三重項の寿命、エネルギー移動速度定数及び二量化の速度定数などを決定し、三重項の寿命は環の大きさに依存し、また、反応様式も寿命と関連して変化することを明らかにしている。

第2章では、シクロブタンやシクロブテンの三重項を経由する異性化反応について検討している。クアドリシ克蘭-ノルボジエンの芳香族誘導体では、置換基を変化させることによって、異性化の方向や中間体の構造が変化し、化学反応性に差の現れることを示している。また、反応はオレフィン部のコンフォメーション変化と相関関係にあることを見い出している。特に、1-ナフチル誘導体の場合、三重項では極めて稀な断熱的機構で環開裂が起こることを明らかにしている。また、シクロブテンの芳香族誘導体では、励起三重項からは断熱的環開裂が起こるのに対して、励起一重項では、非断熱的であることを明らかにしている。

第3章では、オキセタン及びチエタンの芳香族誘導体の光電子移動反応を経由する環開裂反応について研究を行っている。芳香族ニトリルを電子受容体とするオキセタンの反応では、オキセタンのラジカルカチオンを経由して、ベンゾフェノン誘導体とオレフィンが生成する。電子供与性置換基をもつオキセタンでは連鎖的環開裂が確認されている。一方、トリエチルアミンを電子供与性試薬とする場合、エキサイプレックスを経由して、1, 1-ジアリールエテンを得ている。電子供与性試薬と電子受容性試薬の存在下とでは環開裂の反応様式が異なることを見い出している。さらに、電子受容性試薬存在下でのチエタンの環開裂反応では、チエタン環が一電子酸化を受けやすいため、オキセタンの場合とは異なる反応様式で環開裂反応が起こることを明らかにしている。

第4章では、芳香族置換オレフィンの三重項を経由する分子間光二量化反応について述べている。ねじれ構造を持

つオレフィンは、分子間で二量化しやすく、また、ビニルクマリン誘導体とオレフィンとの光交差付加反応では、非極性溶媒下で、励起三重項エキサイプレックスを経由して反応が進行するのに対して、極性溶媒下では、極性エキサイプレックスとオレフィンとの三分子相互作用により環化付加の起こることを明らかにしている。

結論では、本研究で得られた成果を総括して述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機環状化合物が環開裂するとき、あるいはオレフィンが環化付加するときに関与する反応中間体に着目し、その固有の性質と化学反応性との相関に関する一連の研究成果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) オレフィン三重項の寿命やその化学反応性を決定するのにパルスラジオリシス法が有効であることを見出し、環状オレフィンやジエンの環の大きさが小さくなると、三重項の寿命は長くなり、二分子間の反応性が高められることを明らかにしている。
- (2) シクロブタンおよびシクロブテン誘導体の三重項を経由する環開裂反応において、ノルボルナジエン (N)-クアドリシラン (Q) 誘導体の異性化反応ではオレフィン部の三重項の安定構造が N-Q 異性化反応の機構を決定する因子となっていることを見出ししている。また、1-ナフチル誘導体では三重項を経由して、極めて稀な断熱反応が起こることを明らかにしている。
- (3) 電子供与性試薬と電子受容性試薬の存在下ではオキセタンとその類似化合物の光環開裂の反応様式が異なることを見出ししている。すなわち、オキセタンやチエタンの一電子移動に続く環開裂はヘテロ原子 (O, S) の特性に支配されることを明らかにしている。
- (4) オレフィンの三重項状態において、ねじれ構造を持つものは分子間の二量化反応性が高く、平面構造を持つものは断熱的なシストランス異性化の起こることを見出ししている。

以上のように、本論文は、反応中間体とその化学反応性に関して多くの有用な知見を得ており、有機光化学、有機合成化学、有機反応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。