

Title	PHOTOINDUCED ELECTRON-TRANSFER REACTIONS OF HOMOQUINONES
Author(s)	森脇, 洋
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110032
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	もり 森	わき 脇	ひろし 洋
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 12463 号		
学位授与年月日	平成8年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻		
学位論文名	PHOTOINDUCED ELECTRON – TRANSFER REACTIONS OF HOMOQUINONES (ホモキノンの光誘起電子移動反応)		
論文審査委員	(主査) 教授 大島 巧 教授 米山 宏 教授 足立 吟也 教授 池田 功		
	教授 松林 玄悦	教授 野島 正朋	教授 福住 俊一
	教授 野村 正勝		

論文内容の要旨

本論文はキノン骨格にシクロプロパンの縮環したホモキノン類についてその光誘起電子移動反応による合成化学的な応用を目的とし、さらに機構論的な観点からこれらの反応を検討しているものであり緒論、本論三章からなっている。

緒論では本研究の目的と意義、およびその背景について述べている。

第一章では、二位に臭素を置換したジアリールホモナフトキノンと電子ドナーとの間における光誘起電子移動反応について述べている。トリエチルアミンなどのアルキルアミン共存下における光反応に於いては臭素の脱離した二量体が生成することを明らかにし、その生成機構を光誘起電子移動後、生じたアリルラジカルの二量化によると考えている。次に電子ドナーとしてナフタレンなどの芳香族ドナーを用いたところ生成物としては二量体ではなく環開裂転位生成物とキサンチリウム塩が得られることを見出し、ドナーによる反応性の差は電子ドナーのプロトン供与能に起因すると結論している。

第二章では、ジフェニルホモベンゾキノンについてのアミンドナー共存下における光誘起電子移動反応について述べている。ホモベンゾキノン類の光反応性はホモベンゾキノン類がエンジオン構造を有するためにホモナフトキノン類の光反応性と大きな違いが見られることを明らかにしている。二位が臭素であるホモベンゾキノンにトリエチルアミン共存下で光照射したところ二量体は得られず環開裂水素付加体が得られることを見出している。また二位がメチル基であるホモベンゾキノンについて同様の反応を行ったところ環開裂反応は起こらず、二重結合部位が水素付加した生成物が得られることを明らかにしている。これらの光反応について光誘起電子移動、プロトン移動、さらに水素が移動するという機構を示している。

第三章では、今まで述べてきた分子間光誘起電子移動反応を分子内における光誘起電子移動反応に応用している。ホモナフトキノンに電子供与基であるメトキシ基を導入したジアニルホモナフトキノンについて過塩素酸マグネシウム共存下、光照射すると反応が進行しインデノナフトキノン化合物が定量的に得られることを見出している。過塩素酸マグネシウムがないと光反応が起こらないことも確認している。インデノナフトキノンの生成機構は分子内光誘起電子移動後、過塩素酸マグネシウムがホモナフトキノンのラジカルイオン種をクーロンの的に安定化することにより環開裂反応が促進され、反応が起こったと考えている。

論文審査の結果の要旨

有機反応において光誘起電子移動を利用するために、さまざまな系において研究が行われている。本論文ではホモキノン類について合成化学的な応用を目的とし、反応機構の面からその光誘起電子移動反応について検討した一連の研究をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1) ジアリールシクロプロパンを縮環したプロモナフトキノンのドナーとの光誘起電子移動反応によりトリエチルアミンのようにドナーのラジカルカチオン種のプロトン供与能が大きな場合、臭素の脱離した二量体がアリルラジカルを經由して生成することを明らかにしている。

2) プロトン供与能の低いナフタレンなどの芳香族ドナーを用いた場合、二量体が得られず、環開裂物とキサンチリウム塩がアリルカチオンを経て生成することを明らかにしている。ドナーのプロトン供与能の違いによりホモナフトキノンの光反応性が大きく変わることを見出ししている。

3) メチルフェニルシクロプロパンを縮環したプロモナフトキノンのトリエチルアミンの光反応によりナフトフラン誘導体6が得られることを明らかにしている。ホモナフトキノンの光誘起電子移動反応はその置換基の種類によっても反応生成物が大きく変化することを見出ししている。

4) ホモベンゾキノンの光誘起電子移動反応がホモベンゾキノンのエンジオン構造に因って、ホモナフトキノンの類と異なる光反応性を示すことを明らかにしている。

5) 電子供与基であるメトキシ基を導入したホモナフトキノンの分子内光誘起電子移動反応が過塩素酸マグネシウム共存下で起こり、このことにより分子内ラジカルイオン対が金属塩で安定化され、反応が促進されることを明らかにしている。生成物としてインデノナフトキノンの化合物が得られることを見出ししている。

以上のように本論文は光誘起電子移動を利用した反応の合成化学的な応用について多くの新しい知見を含んでおり、光エネルギーの化学的な利用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。