

氏名・(本籍)	みや 宮 仕 勉
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1 5 9 号
学位授与年月日	昭和 4 3 年 3 月 2 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	二、三の不飽和七員環系化合物の光化学反応
論文審査委員	(主査) 教授 向 井 利 夫 教授 中 西 香 爾 助教授 戸 田 敬

論 文 目 次

第一章	緒 論
第二章	メトキシトロポン誘導体の光原子価異性
第三章	ビシクロ〔 3. 2. 0 〕ヘプタジエノン系の熱異性化反応
第四章	2-メトキシ-6-フェニルトロポンの光化学反応で得られる光二量体
第五章	2-メチル-4, 5-ベンゾトロポンの光化学反応

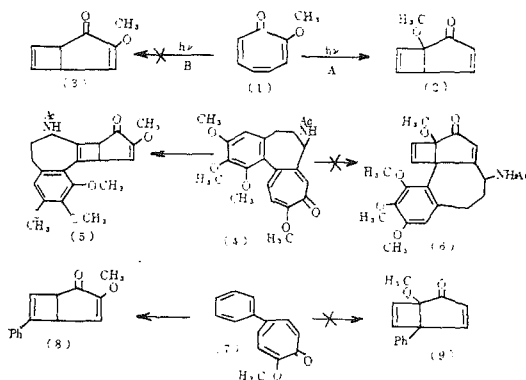
論 文 内 容 要 旨

第一章 緒 論

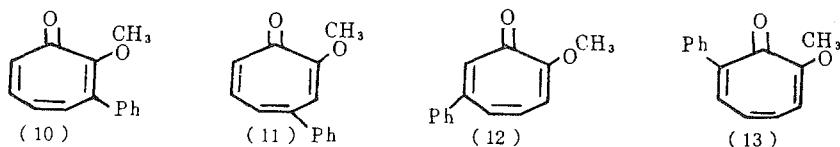
トロポン系化合物の光反応として見出されている反応には原子価異性、二量化および転位反応等があるが、何れも励起状態との関連において重要である。本研究は従来知られている単環性トロポン誘導体と縮環性誘導体の間の光原子価異性の相違を明らかにするために始められた。まずフェニルトロポンの5種のメチルエーテルの光反応を検討し、原子価異性に対する影響は、メトキシル基のみならずフェニル基も重要であることを第二章で指摘した。第三章においては光原子価異性体のビシクロ〔3.2.0〕ヘプタジエノン系の熱異性化を研究し、新しい転位反応であることを見出した。かつ速度論的に、また重水素置換体を用いてその反応機構を明らかにした。第二章の研究において、2-メトキシ-6-フェニルトロポン、4-フェニル-7-メトキシ-ビシクロ体は光二量体を与えることが見出されたので、本研究の目的を光二量体の構造研究と生成機構においた。第四章においては上記二種の光二量体について研究したが、1つは1,8-付加反応によるものであるが、共役不飽和ケトンの二量化で、はじめての例として注目されている。第五章においては、2-メチル-4,5-ベンゾトロポンの光二量化反応を検討したが、この場合には、シクロブタン環をもつことが明らかになった。第四章、第五章では、これらの二量化反応はトロポン誘導体の $n \rightarrow \pi^*$ 励起ではじまり安定な中間体を経由する stepwise の環化反応によるものであることが明らかにされた。

第二章 メトキシトロポン誘導体の光原子価異性

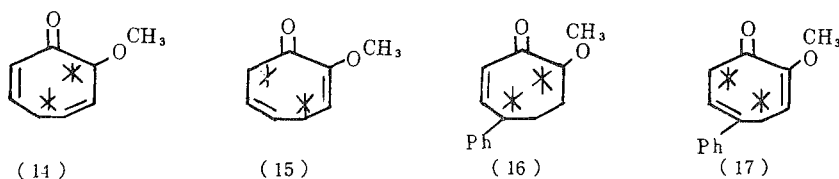
2-メトキシトロポン(1)は理論計算によれば光照射により(2)(A型閉環)および(3)(B型閉環)の生成が可能であるにもかかわらず(2)のみしか与えない。しかるに三環性コルヒチン(4)ではB型閉環生成物(5)のみが生成する。この相違を明らかにするため、5種のフェニルトロポンメチルエーテル(7),(10),(11),(12),(13)の光化学反応を検討した。



その結果(4)の母体の(7)は(4)と同じようにB型閉環生成物のみを与えるが、(10)、(11)、(13)はA型閉環生成物のみを与え、(12)は両者を与えることがわかった。この結果と(1)のアルキル誘導体との光反応の比較からフェニル基の共役効果が原子価異性に大きな影響をもつことがわかった。光反応の選択性は中間体、例えば(14)と(15)、(16)と(17)

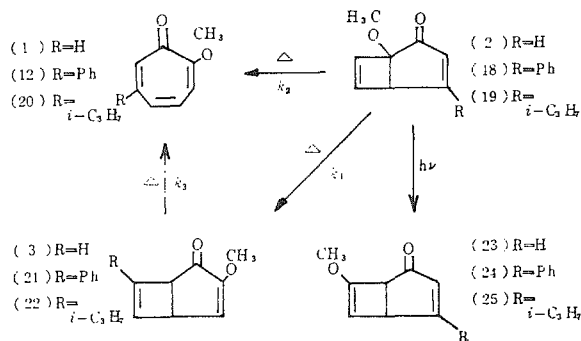


との安定性から説明でき、メトキシトロポンの原子価異性は基本的にはA、B 2つの閉環型式のあることがわかった。



第三章 ビシクロ[3.2.0]ヘプタジェノン系の熱異性化反応

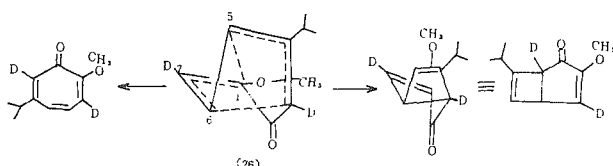
1-メトキシビシクロ体(2)は光照射で炭素骨格の変化を伴い、7-メトキシ体(23)に光転位する。また400℃前後にて熱分解すると(1)に戻ることが知られているが、新たに(2)を200℃前後に加熱すると(1)のみならず、3-メトキシ体(3)を与えることを見出した。同じ熱異性反応は(18)、(19)においても見られ、それぞれ表-1の結果が得られた。



出発物	反応条件	収率 (%)
(2)	in CHCl ₃ 189℃ / 60 min	(1) 31 (3) 56
(18)	in MeOH 189℃ / 150 min	(12) 14.5 (21) 7.2
(19)	in CHCl ₃ 191℃ / 60 min	(20) 14.7 (22) 6.8

表 - 1

この新しい型の熱転位の反応機構は、次のごとき重水素化合物の実験結果からピシクロ〔3.2.0〕ヘプタジエノン系の $C_7=C_6-C_1-C_5-C_4=C_3$ での Cope 型の熱転位反応であることがわかった。また(19)を用いて、温度範囲 183℃～158℃で速度論的研究を行なった結果、 k_3 は無視さ



れ、 k_1 と k_2 との比は反応温度および時間に無関係に一定値 4.7 を示した。反応は k_1 と k_2 との競争反応であるが、いずれも一次反応である。アレニウスの式は次のようになり、これより両反応は同一の環状遷移状態(26)を経ると考えられる。

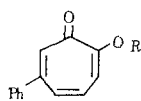
$$(k_1 + k_2) = 10^{12.74} \exp(-33,500/RT) \text{ sec}^{-1}$$

$$k_1 = 10^{12.47} \exp(-33,500/RT) \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 10^{12.07} \exp(-33,500/RT) \text{ sec}^{-1}$$

第四章 2-メトキシ-6-フェニルトロポンの光化学反応で得られる光二量体

(12) をメタノール中で照射すると、前章でのべた(18)、(21)のほか5%の収率で光二量体(27) $C_{28}H_{24}O_4$ (mp 172°, $\nu_{C=O}$ 1681 cm^{-1} , λ_{max}^{MeOH} 320 $m\mu$, $\log \epsilon = 4.20$) が得られた。(27) は酸加水分解で(28)を、融点で加熱すると(12)を与え、その構造はNMR および次のような化学的事実から決定された。(27) をジシアノジクロロベンゾキノンで脱水素すると(29)



(12) R=CH₃
(28) R=H

(mp 276°, 1613, 1592 cm^{-1}) を与え、(29) は酸処理で(30)

(mp 303°, 1621, 1588 cm^{-1}) を与える。(30) と(31) (mp 225°,

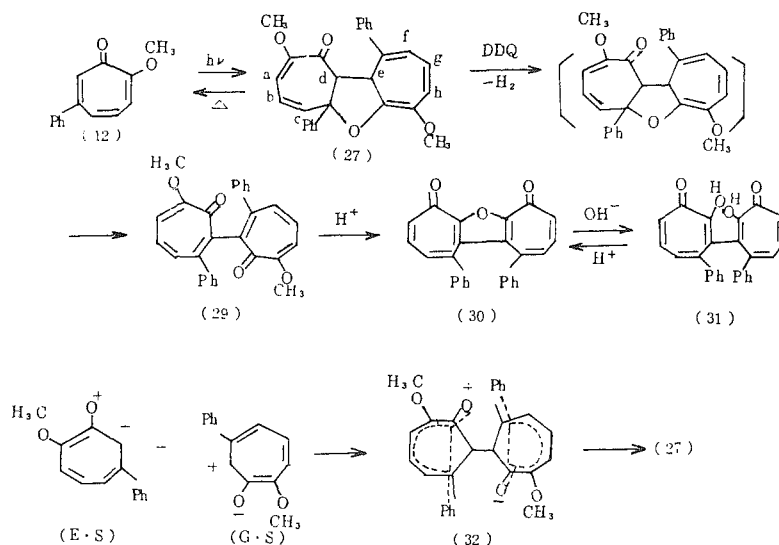
1620°, 1572 cm^{-1}) は酸、アルカリで相互変換する。(29) や(30) の

構造の対称性はNMR から決定されるが、2つのフェニル基の立体障害で(30) の2つのトロポロン核は平面構造はとり得ない。この非平面性は(30) の結合

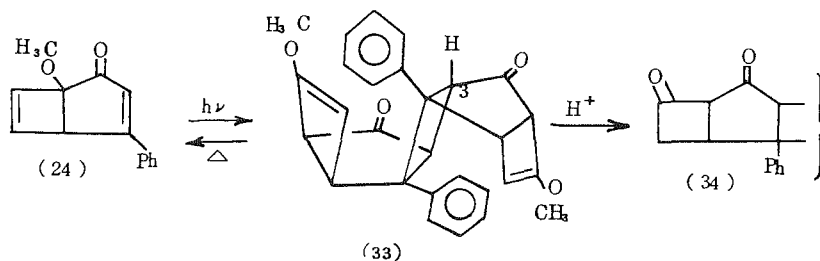
定数 $J_{5,6}$, $J_{5,7}$ が溶媒の極性の大小で変化することから裏付けられる。(27) はメトキトロポロンおよび共役ケトンにおいて見出された初めての1,8-付加の光二量体の例であり、安定な中間体(32)を経て二段階で生成するものと考えられている。

Assignment of 100Mc Spectrum of (27)

Proton(s)	ppm	multiplicity	J (cps)
phenyl (10H)	ca. 7.2	complex multiplet	
methoxyl (3H)	3.39	sharp singlet	
methoxyl (3H)	3.45	d	(0.4)
H _a (1H)	5.56	d of q	(8.5, 0.4)
H _b (1H)	5.94	d of d	(8.5, 11.3)
H _c (1H)	6.67	d	(11.3)
H _d (1H)	4.04	d	(9.0)
H _e (1H)	3.75	d of d of d	(9.0, 1.5, 0.5)
H _f (1H)	6.02	d of d of d	(4.6, 1.5, 1.5)
H _g (1H)	6.29	d of d	(12.0, 4.6)
H _h (1H)	6.39	d of d of d	(12.0, 1.5, 0.5)

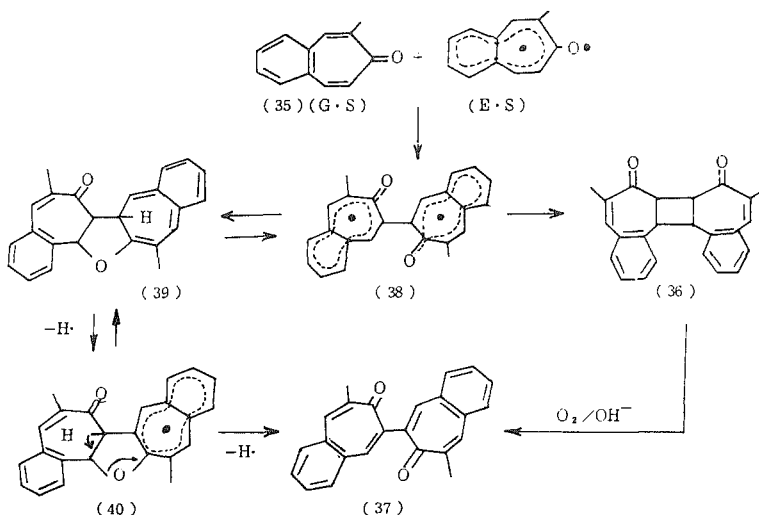


また (18) から得られる (24) をシクロヘキサン中光照射すると、別の光二量体 (33) $C_{28}H_{24}O_4$ (mp 276°) が得られる。(33) は 1724 cm^{-1} に飽和五員環ケトンの吸収を示し、融点に加熱すると (24) に戻り、ジケトン (34) (mp 220°, 1780 cm^{-1} , 1742 cm^{-1}) を与え、双極子モーメント、4.5 D から head-to-head 型の光二量体であることがわかる。(33) の平面構造は NMR から支持される。(33) の立体構造は C_3-H (6.31 τ) およびメトキシ基 (6.90 τ) に対するフェニル基の異方性効果から決定された。ビシクロ [3.2.0]ヘプタジノン系の光二量化は従来 2 例知られているが、この型の光二量体は初めての例であり、生成機構についても考察した。



第五章 2-メチル-4,5-ベンゾトロポンの光化学反応

2-メチル-4,5-ベンゾトロポン (35) をアセトニトリル, ベンゼン, イソプロパノール, アセトン中で照射すると光二量体 (36) (mp 304~6°) と (36) の脱水素生成物 (37) (mp 267°) がそれぞれ 9~12%, 1~3% の収率で得られた。(37) は IR (1618, 1582 cm^{-1}), UV (358, 340, 279, 230 $m\mu$) が (35) の IR, UV と類似することおよび NMR からその構造が決定された。(36) は IR (1691 cm^{-1}), UV (301 $m\mu$, $\log \epsilon = 4.22$) および NMR から C_6 , C_7 位でシクロブタン環を形成する光二量体と推定された。(36) は塩基性触媒自動酸化で (37) に変化することから, その構造は head-to-head 型と判明した。しかし (36) を脱水素剤の存在下に照射しても (37) を与えない。



この事実から光生成物の生成機構は (38) を経て (36) および (39) が生じ, さらに (39) が反応混合物中の励起ケトンにより脱水素され, (37) を与えたものと考えられる。

論文審査結果の要旨

トロポ系化合物の光反応としては原子価異性、二量化反応および転位反応などが知られている。本論文の前半はフェニルトロポ誘導体の光原子価異性に対する置換基の影響と、トロポの光原子価異性体のピシクロ〔3. 2. 0〕ヘプタジエノン誘導体の熱異性化反応を研究したものである。また後半は2-メトキシ-6-フェニルトロポや2-メチル-4.5-ベンゾトロポの光二量化反応を検討したものである。第1章の緒論では、トロポ系化合物の光化学の歴史を説明し、本研究の目的と重要性を指摘した。第2章においては3-種のフェニルトロポと5種のメチルエーテルの光反応を研究し、生成物の構造研究より、トロポ核の光原子異性では、従来指摘されていたメトキシ基だけでなくフェニル基の共役効果も極めて重要な役割をもつことを明らかにした。第3章では1-メトキシピシクロ〔3. 2. 0〕ヘプタジエノン誘導体を200°前後で熱分解するときは、従来400°の熱分解で知られていたトロポ誘導体へ環開裂のほか3-メトキシ〔3. 2. 0〕ヘプタジエノン類を与えることを見出した。この熱転位反応は全く新しい型のものであるので反応速度論的に、また重水素置換体を用いて反応機構を研究し、一種のCope型転位反応であることを明らかにした。第4章では2-メトキシ-6-フェニルトロポの光照射で2種の光二量体を取り出すことに成功し、その一つは1.8-付加によるものであることをたしかめた。また他のものは光一次生成物のノーメトキシ-4-フェニルピシクロ〔3. 2. 0〕ヘプタジエノン-2-オンのhead-to-head trans型の二量体であることを明らかにした。また第4章でも2-メチル-4.5-ベンゾトロポの光反応で1種の二量体とその脱水素生成物を与えることを見出した。二量体の構造はベンゾトロポの6.7位でhead-to-head型に付加したものである。これら4種の光二量体は何れもトロポ系の光反応では新しい型の反応例である。以上述べられた光原子価異性、二量化反応はトロポ類の励起状態との関連において考察することが必要であるが、本論文の結果は、この励起状態と光反応の関連に重要な知見を与えたものと認める。例えば二量化反応は $n-\pi^*$ 励起ではじまり、安定な中間体を經由する段階的機構によるものであることが明らかになった。

よって審査員一同は宮仕勉提出の論文はトロポ誘導体の光化学に新しい重要な数々の知見を与えたものであり理学博士の学位論文として合格であると認めた。