【33】

氏　名（本　籍）	阿良田　吉　昭（石川県）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	博甲第 352 号
学位授与年月日	昭和61年 3 月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	**Photochemical Reactions of Olefins with Nitrogen-containing Functional Groups** （含窒素オレフィンの光化学反応）
主　査	筑波大学教授　理学博士　表　美　守
副　査	筑波大学教授　理学博士　安　藤　亘
副　査	筑波大学教授　理学博士　徳　丸　克　己

論　文　の　要　旨

本論文は，オレフィンに窒素原子(N)を含む原子団を導入すると光照射により分子内水素引抜反応が効率よく進行することを見出したものである。

(1) 酸アミド基をもつオレフィンの光化学反応　オレフィン（C＝C）の光化学反応は，カルボニル化合物（C＝O）のそれと共に広く研究されているが，カルボニル化合物によく見られる水素引抜反応がオレフィンの場合殆ど報告されていない。本論文ではまず，酸アミド基を導入したβ, γ—オレフィンに関する成果を述べる。N, N—ジ置換—2，2—ジメチル—3—フェニル—3—ブテン酸アミド—において，N上の置換基がエチルおよびイソプロピルの場合は光化学反応が見られなかったが，ベンジルおよびアリルの場合，光照射により環化生成物であるピロリジン—2—オン化合物が好収率で得られた。この反応で水素がベンジル位からオレフィンへ移って生ずる1,5—ビラジカルが環化することを，重水素化した化合物を用いて確めた。また，増感・消光実験により励起一重項状態を経由する反応であることを明かにした。即ち，本反応はオレフィンによる単なるラジカル的水素引抜反応ではなくて，励起一重項状態に続く酸アミドからオレフィンへの電荷移動，次でプロトン移動による1,5—ビラジカル生成・環化機構で進行する。

(2) 尿素基をもつオレフィンの光化学反応　次に酸アミド基より電子供与性が大きい尿素基をもつオレフィンとして，N'—ベンジル—N'—（3—フェニル—ブテニル）—N，N—ジメチル尿素の光照射によりN—カルバモイルピロリジン化合物を好収率で得た。N'上のベンジルを，メチル，

エチル，イソプロピルに変えても対応する環化生成物が好収率で得られた。この反応も，励起一重項状態を経由し，電荷移動錯体を中間体とする1,5—ビラジカル生成・環化で進行することを明かにした。

(3) アミノ基をもつオレフィンの光化学反応　酸アミド基，尿素基に続き，更に電子供与性が大きいアミノ骨格を含むオレフィンとして，4—(N,N—ジベンジルアミノ)—2—フェニル—1—ブテンの光照射によりピロリジン化合物を得た。メチレン基が一つ多い場合はピペリジン化合物を得た。これらは，1,6—および1,7—水素移動による1,5—および1,6—ビラジカルの生成・環化反応で，後者は鎖状オレフィンでは最初の例である。反応機構は(1)および(2)と同様である。

(4) 含窒素1,2—ジ置換オレフィンの光化学反応　以上は何れも1,1—ジ置換鎖状オレフィンの光化学反応であるが，終りに1,2—ジ置換鎖状オレフィンについて検討した。(E)—N，N—ジベンジル—β—スチリル酢酸アミドのα位にメチル基2個を導入したものの光照射によりピペリジン—2—オン化合物を好収率で得た。これは1,5—水素移動による1,6—ビラジカル経由の反応で，1,2—ジ置換鎖状オレフィンの分子内水素引抜反応の最初の例である。α位のメチル基が1個または無い場合は分子内水素引抜は起らず，分子内〔2＋2〕環付加による三環性化合物が得られる。

審　査　の　要　旨

従来，オレフィンの水素引抜反応の例が少く，何れも励起三重項状態を経由するとされてきた。本論文は，光による水素引抜反応を一般性の大きな鎖状オレフィンに発展させたもので，好収率の新光化学反応の発見と，その励起一重項状態を経由する反応機構の解明により光化学に新分野を確立した。また，オレフィンに導入した酸アミド基，尿素基，アミノ基は何れも生化学上，合成化学上興味深い原子団で，有機合成に利用される可能性を秘めている。これらの成果は綿密な実験と独創的な考察によるものである。

よって，著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。