

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 犬井 洋

序

本論文は5章からなり、第1章では本論文における研究の背景の説明、第2章では2*H*-アジリンの新規な光化学的結合開裂反応の発見とその反応機構的な説明がなされており、第3章では照射波長の違いにより2*H*-アジリン環の結合開裂様式をほぼ完全に制御できることを示した結果とその考察が述べられている。さらに、第4章では極低温マトリックス中で観測された2*H*-アジリンの特異な光化学的転位反応の機構を解明した結果が述べられており、第5章では本論文で得られた結果が要約され、2*H*-アジリンの化学に対する本研究の重要性と有機反応化学の研究における極低温マトリックス単離法の有用性が述べられている。

多くの光化学反応では、電子的に励起された反応基質から最終生成物に至る過程に、反応中間体と呼ばれる極めて寿命の短い化学種が存在する。光化学反応の機構的な研究においては、反応に介在する反応中間体に関する詳細な理解が必須になる。極低温マトリックス分離法は、反応中間体を極低温、不活性媒体中に封じ込めることによって長寿命化し、通常的光学的方法で直接的に観測することを可能にした手法であり、有機化学的に重要な反応中間体の研究に大きな成功を収めてきた。本論文は2*H*-アジリンの新規な光化学反応の発見とその反応機構の解明について述べたものであり、その研究において極低温マトリックス分離法が有効に使用されている。2*H*-アジリンは2個の炭素と1個の窒素からなる三員環に炭素-窒素二重結合を含む極めて特異な構造を持つ有機分子であり、その化学的性質は古くから研究されている。第1章では、本論文で用いた反応基質である2*H*-アジリン、および研究の主要な測定法となった極低温マトリックス分離法に関する従来の研究が要約されており、本論文の研究が十分な調査に裏付けられたものであることが理解できる。

2*H*-アジリンを光照射すると炭素-炭素結合が開裂して、反応中間体としてニトリルイリドが生成することが1970代から知られていた。この反応は、一般性も高く、有機合成化学的にも有用であるので、多くの有機化学者によって2*H*-アジリンの光化学が研究され、その機構も確立していた。ところが、本論文で新たに合成したアジリン環の2位に4-ニトロフェニル基を持つ2*H*-アジリンの光化学反応を、極低温マトリックス中、さらに室温溶液中で詳細に検討したところ、このアジリンに光照射すると炭素-窒素単結合が開裂し、反応中間体としてピラジカルを経由して反応が進行することが発見された。これは長い2*H*-アジリンの光化学の研究においても初めての例である。さらに、このアジリンの炭素

-窒素結合が開裂して得られるピラジカルが酸素によって捕捉されると、有機合成化学的にも重要な反応中間体であるニトリルオキシドが発生することが判明した。第2章には、この2*H*-アジリンの新規な光化学反応を裏付ける実験事実が詳細に述べられており、さらにそのアジリンが特異な光化学反応性を示した理由について分子軌道計算に基づいた考察が加えられている。この章の結果は、すでに学術雑誌に速報として発表されて高い評価を受けており、このことから、本論文の研究結果が学術的な新規性、重要性を持つことが理解できる。

第3章においては、前章の結果と考察に基づいて、すでに炭素-炭素結合が開裂することが報告されている1-ナフチル誘導体の光化学的反応性について、改めて極低温マトリックス中、および室温溶液中において検討を加えた。この結果、このアジリンにおいても炭素-窒素結合が開裂することが判明し、しかもその開裂様式は照射に用いる波長によりほぼ完全に制御できることが判明した。光化学反応がこのような顕著な波長依存性を示すことは極めて稀なことであり、この結果もすでに、学術雑誌に速報として発表されている。さらに、この光反応を有機合成化学的にも有用なものとするために置換基の導入による光反応効率の向上を図り、また分子軌道理論に基づいた計算によりこの波長依存性がそれぞれの波長の光によって生成する励起状態の電子構造の差に由来することを明らかにした。これらの内容は、本論文が特定の有機化合物の新規な反応の発見を記述したものとどまらず、一般的な有機反応化学の分野、さらには有機合成化学、理論化学等、他の研究分野にも波及するものとして高い評価が与えられた。

前章の結果から、極低温マトリックス中で2*H*-アジリンに光照射すると炭素-窒素結合の開裂とメチル基の転位を経て、これも重要な反応中間体であるケテンイミンを与えることが判明した。この転位反応には大きな活性化エネルギーが必要であると推測されるにも関わらず、興味深いことに、この反応は室温溶液中では全く観測されない。第4章では、この極低温マトリックス中における2*H*-アジリンの特異な光転位反応の機構について、様々な実験的検討を加えた。その結果、この転位反応は一光子過程であり、「振動的に励起された反応性中間体」を経由して進行することを強く示唆する結果を得た。振動的励起分子は、現在、気相の光物理化学の分野で興味の対象となっている化学種であり、本章の結果はその分野の研究者にとっても重要な知見を与えるものと推察される。

第5章に総括されているように、本論文に示された研究結果は、長い歴史のある2*H*-アジリンの光化学反応の研究において特筆すべき結果であり、さらに特定分野の学術的興味にとどまらず、他の研究分野へ広く波及するものである。この意味で、本論文は、全体として極めて完成度の高い研究であると評価される。

結び

なお、既に学術雑誌に発表されている論文が、本論文の提出者と指導教官の二名の連名であることから容易に理解されるように、本論文中に記載された実験、計算、結果の解析は全て論文提出者が行なったものである。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。