

# 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Takayoshi Ito  
氏名 伊藤 貴賢  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 甲 第29号  
学位授与 平成21年7月23日  
学位授与条件 学位規定第3条第3項該当  
論文題目 ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の光化学反応に関する研究  
論文審査委員 (主査) 教授 立木次郎<sup>1</sup>  
(審査委員) 教授 酒井忠雄<sup>1</sup> 教授 山田英介<sup>1</sup> 客員教授 富岡秀雄<sup>1</sup>

## 論文内容の要旨

ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の光化学反応に関する研究

### 【背景】

光化学はGrotthus-Draper, Stark, Einsteinらが提唱した光化学法則によって飛躍的に発展を遂げ、有機化合物の光化学反応では、発色団の種類によって反応性が分類され、その種類によって様々な光化学反応を示す。特にもっとも重要な発色団のひとつであり、官能基であるカルボニル基をもつカルボニル化合物の光化学反応は非常に広範囲に研究されている。本論文では、カルボニル基を複数個有し、同時にヘテロ原子を有する環状隣接ポリカルボニル化合物の光化学反応に関する研究をまとめたものである。

### 【論文概要】

第1章では、本研究の背景と本研究の目的と意義、および各章の概略について述べている。

第2章では、新規ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の合成法として、1-アルキルおよび1-アルキル-5-1-ハロ-7-アザイサチンの合成を検討した。アザインドール類は、興味ある生物活性を有し、薬学的に重要なインドール類およびプリン骨格と関連して比較検討されているがその報告例は少ない。本論文では1-アルキル-7-アザインドールを経て1-アルキル-7-アザイサチンのワンポット合成を見出し、さらに、溶媒にDMSOおよびDMFを用い、臭素源および塩素源にNBS, NCSを用いた1-アルキル-7-アザイサチンの容易で位置選択的なハロゲン化方法の検討を行い、1-アルキル-5-ハロ-7-アザイサチン類を温和な条件下で、容易に得ることができる合成方法を見出した。

第3章では、1-アルキル-7-アザイサチン類の光化学反応を検討した。まず、カルボニル基の光化学反応の1つである光還元反応については、官能基選択的還元反応が進行し、3-ヒドロキシ-1-アルキル-7-アザオキシンドール類および1-アルキル-7-アザオキシンドール類を与えることを明らかにした。また、基質のピリジン環上に置換したハロゲンおよびM位のベンジル基上に置換した臭素が還元されることを明らかとした。これにより、現在環境問題で注目される含ハロ芳香族化合物の光還元が類似構造を有する化合物に対して、脱ハロゲン化の可能性があるとに言及している。次に、カルボニル基の光化学反応の1つである、アルケン類との光付加環化反応に関しては、1-アルキル-7-アザイサチン類は3位のカルボニル基とアルケンが[2+2]付加環化したオキセタン誘導体をまず生成し、このオキセタン誘導体は光分解を受けて、最終生成物として3-イソプロピリデン誘導体を与え、一方、1-アルキル-5-ハロ-7-アザイサチン類では2位と3位のカルボニル基とアルケンとの[4+2]付加環化したジオキセン誘導体を与え、ハロゲンをピリジン環上に導入することによりその反応パターンが変化することを見出した。また、1-アルキル-7-アザイサチン類とアルケン類との光化学反応において、オキセタン中間体を経て、容易に光分解し、生成するイソプロピリデン誘導体は有機合成化学における重要な合成中間体であり、光官能基変換により容易にイソプロピリデン誘導体に導く手法を見出した。

第4章では、ヘテロ原子として酸素または硫黄を含む、ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物(ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類、ベンゾ[b]チオフエン-2,3-ジオン類)の光化学反応として、アルケンとの光化学反応を検討した。ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類のアルケンとの光化学反応では、非極性溶媒中では[4+2]付加環化反応が主反応と

<sup>1</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

して進行しジオキセン誘導体を選択的に与え、一方、極性溶媒中では、[2+2]付加環化反応が主反応となり、オキセタン誘導体およびイソプロピリデン誘導体が生成し、溶媒によりその反応パターンが変化することを見出した。次にベンゾ[*b*]チオフェン-2,3-ジオン類の光化学反応では、ベンゾ[*b*]チオフェン-2,3-ジオン類の2-プロパノール中での光化学反応では、芳香環上のメチル基の置換位置により還元反応か溶媒付加反応の反応パターンが異なることを明らかにした。一方、この反応パターンの違う2つのグループのベンゾ[*b*]チオフェン-2,3-ジオン類とアルケンとの光化学反応では、種々の溶媒中で[4+2]付加環化生成物であるジオキセン誘導体を選択的に与えることを明らかにした。また、溶媒付加体を与える化合物群に比べ、還元体を与える化合物群は、相対的に反応速度が速いことを確認した。さらに、還元反応の進行が見られなかった要因を明らかにするためにLFP測定を行い、アルケンとの反応速度の違いから選択的反応が起こることを明らかにした。

第5章では、環状隣接ジカルボニル化合物の光化学反応において、極低温マトリクス中で酸素非存在下および酸素存在下での照射により、種々のカルボニル化合物の光化学反応を検討し、その反応経路および反応性を明らかにした。インダン-1,2-ジオン類の10K、マトリクス中での照射では、化学構造によるNorrish Type I反応の反応性に関する有用な情報が得られることを明らかにし、環開裂反応に関して完全に不活性に見える等価のカルボニル基がこの方法を用いることで異なる反応を起こすことができることを明らかにした。また、キノン類の10K、マトリクス中での照射では、化学構造と光分解の反応選択性への影響に関する情報が得られることを明らかにし、中間体の直接観測により詳細な反応メカニズムの提案をした。

第6章では、これらの総括を記載している。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の光化学反応を解明することを目的として、環状に隣接した複数個のカルボニル基の光化学的挙動について体系的な研究をまとめたものである。まず、新規ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の合成を検討し、ポリカルボニル化合物の光化学反応について検討し、さらに極低温マトリクス中での酸素共存下および非存在下での照射反応の検討から、化学構造と光分解反応の選択性への影響に関する情報が得られることを示し、反応中間体の直接観測により詳細な反応機構の提案を行った。

論文は6章で構成されている。

第1章では、本研究の背景および研究目的について述べた。

第2章では、新規ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物

の合成法について検討した。市販の7-アザインドールをアルキル化し、次いでNBS-DMSO試薬により、臭素化と酸化をワンポット反応で行い、1-アルキル-7-アザイサチン類を合成できることを示した。さらに、溶媒にDMFを用い、ハロゲン化剤にNBSおよびNCSを用いて、温和な条件下で1-アルキル-5-ハロ-7-アザイサチン類を容易に得ることができる合成法について記述している。

第3章では、1-アルキル-7-アザイサチン類およびこれらの5-クロロおよび5-ブロモ誘導体についてその光化学反応を検討し、光還元反応については、官能基選択的還元反応が進行し、3-ヒドロキシ体および1-アルキル-7-アザオキシンドール類を与えることを示した。また、基質のピリジン環上に置換したハロゲンおよび1位のベンジル基上に置換した臭素が還元されることを示した。このことから、現在環境問題で注目される含ハロ芳香族化合物の光還元が、類似構造を有する化合物に対して、脱ハロゲン化の可能性があるとに言及している。次に、カルボニル基の光化学反応のもう一つの反応である、アルケン類との光付加環化反応に関しては、1-アルキル-7-アザイサチン類は3位のカルボニル基とアルケンが[2+2]付加環化したオキセタン誘導体をまず生成し、続いて、このオキセタン誘導体は光分解を受けて、最終生成物として3-イソプロピリデン誘導体を与えることを示した。一方、1-アルキル-5-ハロ-7-アザイサチン類では2位と3位のカルボニル基とアルケンとの[4+2]付加環化したジオキセン誘導体を与えた。すなわち、ハロゲンをピリジン環上に導入することによりその反応パターンが変化することを示した。また、1-アルキル-7-アザイサチン類とアルケン類との光化学反応においては、オキセタン中間体を経て容易に光分解し生成するイソプロピリデン誘導体は、有機合成化学における重要な合成中間体であり、光官能基変換により容易にイソプロピリデン誘導体に導く手法を記述している。

第4章では、ヘテロ原子として酸素または硫黄を含む、ヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の光化学反応としてアルケンとの反応を検討した。ベンゾ[*b*]フラン-2,3-ジオン類のアルケンとの光化学反応では、非極性溶媒中では[4+2]付加環化反応が主反応として進行しジオキセン誘導体を選択的に与えた。一方、極性溶媒中では、[2+2]付加環化反応が主反応となり、オキセタン誘導体およびイソプロピリデン誘導体が生成し、溶媒によりその反応パターンが変化することを示した。次にベンゾ[*b*]チオフェン-2,3-ジオン類の光化学反応では、ベンゾ[*b*]チオフェン-2,3-ジオン類の2-プロパノール中での光化学反応では、芳香環上のメチル基の置換位置により還元反応か溶媒付加反応の反応パターンが異なることを示した。一方、この反応パターンの違う2つのグループのベンゾ[*b*]チオフェン-2,3-ジオン類とアルケンとの光化学反応では、種々の溶媒中で[4+2]付加環化生成物であるジオキセン誘導体を選択的に与えることを示した。また、溶媒付加体を与える化合物群に比べ、還元体を与える化合物群は、相対的に反応速度が

速いことを確認し、さらに、還元反応の進行が見られなかった要因を明らかにするためにLFP測定を行い、アルケンとの反応速度の違いから選択的付加環化反応が起こることを示した。

第5章では、環状隣接ジカルボニル化合物の光化学反応において、極低温マトリクス中で酸素共存下および非存在下での照射により、種々のカルボニル化合物の光化学反応を検討し、その反応経路および反応性を明らかにした。さらに、インダン-1,2-ジオン類の10K、マトリクス中での照射では、化学構造によるNorrish Type I反応の反応性に関する有用な情報が得られることを示した。さらに、キノロン類の10Kマトリクス中での照射では、化学構造と光分解の反応選択性への影響に関する情報が得られることを示し、中間体の直接観測により詳細な反応メカニズムの提案をした。

第6章では、本論文の総括を述べた。

本研究はヘテロ環状隣接ポリカルボニル化合物の光化学の分野に貢献するものであり、よって、博士論文として合格であると判定した。