

## 学位論文の要旨

氏名

張 会敏

学位論文題目

光環状付加反応による大環状化合物の合成に関する研究

光化学反応は励起状態の分子の反応であり、そのなかでも光環状付加反応は反応理論上および高歪化合物や天然物合成などのキー反応として極めて重要な反応の一つとなっている。さらに、ヘテロ原子を含む共役ジエノン系の光環状付加反応は新しい複素環系を開発するうえで重要な分野である。ところで、大環状化合物（12員環以上）には、アルカロイドや、マクロライド、クラウンエーテルなどがあり、このような大環状化合物の合成は、一般的に熱反応による多段階反応のため収率の課題がある。近年、光環状付加反応も利用されつつあるが、異種二分子間での連続的な分子間-分子内光ダブル付加反応はほとんど報告されていない。

本論文では、ヘテロ環共役ジエノンの基本骨格をもつ2-ピロンをメチレン鎖や他のスパーサーで繋いだジ-2-ピロン類と、電子的性質の異なる $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との光反応を検討し、新規な大環状化合物の合成反応系の開拓と、その付加反応選択性の分子軌道法等を用いた一般化に関する研究成果についてまとめたものである。

第1章では大環状化合物の背景および近年の報告例についてまとめ、本研究の目的を述べた。

第2章では、メチレン鎖が2個から6個の置換基を導入したポリメチレンジオキシ-ジ-2-ピロン類と電子不足型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との光反応について述べた。いずれの反応からも両基質間で連続的な分子間-分子内光[2+2]付加反応が進行し、2個の2-ピロン環の5,6-位と5',6'-位がジオレフィン部と[2+2]付加した大環状化合物（5,6-5,6付加体）または2-ピロン環の5,6-位および3,4-位がジオレフィン部と[2+2]付加した大環状化合物（5,6-3,4付加体）を合成した。本反応で得られた大環状化合物の環のサイズは、17員環から24員環であった。その立体構造は、類似構造のX線結晶構造解析がなされた化合物から推定した。副生成物として、ジ-2-ピロン類の分子内[2+2]付加体も生成した。ジ-2-ピロン類と電子不足型ジオレフィンとの反応性は、ジ-2-ピロンのメチレン鎖が長い場合に高い傾向がみられた。

第3章では、メチレン鎖を介するジ-2-ピロン類と電子豊富型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との反応について述べた。メチレン鎖が2個と3個のジ-2-ピロンとビニルエーテル型ジオレフィンとの反応では、2個の2-ピロン環の3,4-位と3',4'-位がジオレフィン部と[2+2]付加した大環状化合物(3,4-3,4付加体)を合成した。本反応で得られた大環状化合物の環のサイズは、15員環から19員環であった。メチレン鎖が4個から6個のジ-2-ピロンとジオレフィンとの反応では大環状化合物は得られず、ジ-2-ピロンの分子内[2+2]付加体が生成した。ジ-2-ピロン類と電子豊富型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との反応性は、電子不足型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との反応性より低いことがわかった。本章では、分子軌道法によりジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との光反応の付加位置および配向選択性を解析し、それらは合理的に説明された。

第4章では、メチレン鎖を介したジ-2-ピロン類やメチレン鎖中に水酸基を導入したジ-2-ピロンおよびベンゼン環を介したジ-2-ピロンと、電子不足型および電子豊富型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との反応について検討した。いずれの組合せからも異種二分子間での連続的な分子間-分子内反応は進行せず、メチレン鎖が1個のジ-2-ピロンとジメタクリラートの反応ではジ-2-ピロンの原子価異性化を経たジカルボン酸が生成した。メチレン鎖が3個から6個のジ-2-ピロン類とアジピン酸ジビニルとの反応からは、ジ-2-ピロンの励起三重項からの分子内反応が進行した。また、ベンゼン環を介したジ-2-ピロンを用いた反応でもジ-2-ピロンの分子内反応が進行した。本章で行った異種二分子の組合せにおいて、ベンゼン環を介したジ-2-ピロン環の場合は、2個の2-ピロン環の反応部位同士が近く、立体障害によりジオレフィン類との反応が抑制された。

第5章では、ジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型の $\alpha, \omega$ -ジオレフィン類との光反応による大環状化合物の合成に関してまとめており、今後の課題等を踏まえて総括を行った。

以上のように、メチレン鎖を介したジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型 $\alpha, \omega$ -ジオレフィンとの組み合わせでは、連続的な分子間-分子内[2+2]付加の付加位置および配向選択的な光反応が進行し、15員環から24員環の大環状化合物を合成した。連続的な分子間-分子内光反応による大環状化合物の合成をone-potで行うためには、基質の選択、基質の濃度、光の波長の選択および反応時間を的確に選択することが重要であった。

## Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Studies on Synthesis of Macrocyclic Compounds Using Photocycloaddition Reactions

Name: Hui Min Zhang

The synthesis of macrocyclic ring systems is an important area in organic chemistry. Photochemical reactions are also effective approach. This thesis mainly describes sequential inter- and intramolecular [2+2] photocycloaddition reactions to synthesize macrocyclic compounds, and comprises five chapters.

Chapter 1 described the background and the recent report examples of the macrocyclic compounds, and the purpose of this study.

Chapter 2 described the photocycloaddition reactions of polymethylenedioxy-di-2-pyrone with electron-poor  $\alpha,\omega$ -diolefins. The reactions mainly afforded site- and regioselective macrocyclic compounds, which were seventeen to twenty-four membered rings, across the positions of C5-C6 and C5'-C6' double bonds in di-2-pyrone with diolefins. Macrocyclic compounds across the positions of C5-C6 and C3-C4 double bonds in di-2-pyrone with diolefins were also obtained as minor products.

Chapter 3 described the photocycloaddition reactions of polymethylenedioxy-di-2-pyrone with electron-rich  $\alpha,\omega$ -diolefins. The reactions gave also site- and regioselective macrocyclic compounds, which possessed fifteen to nineteen membered rings, across the positions of C3-C4 and C3'-C4' double bonds in di-2-pyrone with diolefins. The site- and regioselectivities of the photocycloadditions of di-2-pyrone with electron-poor and electron-rich diolefins were reasonably explained by MO calculations.

Chapter 4 described the photoreactions of other di-2-pyrone having hydroxyl group between two 2-pyrone rings or tethered by benzene rings with  $\alpha,\omega$ -diolefins. These photoreactions did not give macrocyclic compounds but afforded carboxylic acid via valence isomer of di-2-pyrone or intramolecular [2+2] photocycloadducts of di-2-pyrone.

In Chapter 5, the results of this study were summarized.