

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第394号	氏名	張 会敏
審査委員	主 査	下茂 徹朗	
	副 査	板原 俊夫	吉留 俊史
<p>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 (Studies on Synthesis of Macrocyclic Compounds Using Photocycloaddition Reactions)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は合成化学上重要な光[2+2]環状付加反応を用いて、2-ピロン環を両末端に持つジ-2-ピロン類と、オレフィン部を両末端に持つα, ω-ジオレフィン類の異種二分子間での連続的な分子間-分子内[2+2]付加反応による大環状化合物の合成に関してまとめたものであり、全文5章より構成されている。</p> <p>第1章は序章であり、大環状化合物の合成の研究背景と本研究の目的について述べている。</p> <p>第2章では、メチレン鎖が2個から6個のポリメチレンジオキシ-ジ-2-ピロン類と、ジメタクリレート類の電子不足型α, ω-ジオレフィン類との光反応について検討している。本反応では、両基質間での連続的な分子間-分子内光[2+2]付加反応が付加位置および配向選択的に進行し、2個の2-ピロン環の5,6-位および5',6'-位がそれぞれジオレフィンの両末端と[2+2]付加した大環状化合物、および2-ピロン環の5,6-位と3',4'-位がジオレフィンと[2+2]付加した17員環から24員環の大環状化合物が生成することを明らかにした。この系では、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α, ω-ジオレフィンとの反応性は、メチレン鎖長が長い場合に高い傾向が認められた。なお、この系での大環状化合物の合成は、光の波長の選択、基質の濃度に依存することがわかった。</p> <p>第3章では、メチレン鎖を介したジ-2-ピロン類とジビニルエーテル類の電子豊富型α, ω-ジオレフィン類との光反応について検討している。本反応では、メチレン鎖が2個と3個のジ-2-ピロン類において両基質間での連続的な分子間-分子内光[2+2]付加反応が進行し、2-ピロン環の3,4-位と3',4'-位がそれぞれジオレフィンの両末端と[2+2]付加した15員環から19員環の大環状化合物が生成することを明らかにした。しかし、メチレン鎖が4個から6個のジ-2-ピロン類と電子豊富型α, ω-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-ピロン類の分子内[2+2]付加体が生成した。ジ-2-ピロン類と電子豊富型α, ω-ジオレフィンとの反応性は、電子不足型α, ω-ジオレフィン類との反応性より低いことが明らかになった。本章では、分子軌道(MO)法によりジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型α, ω-ジオレフィンとの光反応の付加位置および配向選択性を解析し、それらは合理的に解明された。また、ジ-2-ピロン類の分子内[2+2]付加反応の選択性もMO法で説明された。</p> <p>第4章では、他のジ-2-ピロン類と各種ジオレフィンとの光反応を検討している。この系では異種二分子間での反応は進行せず、主にジ-2-ピロン類の分子内[2+2]環状付加反応が進行することが明らかになった。</p> <p>第5章は本研究の結論であり、その成果を総括した。</p> <p>以上本論文は、光環状付加反応を利用した大環状化合物の合成反応について検討を行い、シクロブタン環を持つ15員環から24員環の大環状化合物の合成に成功し、その際の反応基質の条件と環境を明らかにした。光環状付加反応の応用の面から貴重な知見を提供しており、さらなる新しい展開に有用である。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>			