

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

張 会敏

Hui Min ZHANG

1. はじめに

本論文は合成化学上および反応理論上重要な光環状付加反応を、異種二分子間の連続的な分子間一分子内反応に応用して大環状化合物の合成に関して検討し、まとめたものである。

2. 本論文で得られた知見

第 1 章は緒論であり、大環状化合物の研究背景と本研究の目的について述べた。

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ラ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述べ、両基質間での連続的な分子間一分子内付加反応により付加位置および配向選択的な 17 員環から 24 員環の大環状化合物が生成した。得られた大環状化合物は、2-ピロン環の 5, 6 および 5'-6' 位とジオレフィンのオレフィン部、ならびに 2-ピロン環の 5, 6 および 3'-4' 位とオレフィン部の [2+2] 付加体であった。この系では光の波長の選択、基質の濃度依存性が明らかになった。

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た。メチレン鎖が 2 個と 3 個のジ-2-ピロンでは、2-ピロン環の 3, 4 と 3'-4' 位が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。メチレン鎖が 4 個から 6 個のジ-2-ピロンとの反応では、ジ-2-ピロン類の分子内 [2+2] 付加体が生成した。ジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型 α, ω -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は分子軌道解析により合理的に説明された。

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について検討したが、この系ではジ-2-ピロン類の分子内付加反応が優先することが明らかになった。

第 5 章はジ-2-ピロン類と α, ω -ジオレフィン類の光付加反応の結論であり、今後の課題等を踏まえて総括した。

3. まとめ

本論文はメチレン鎖長が異なるジ-2-ピロン類と電子不足および豊富型ジオレフィン類の光反応を検討し、大環状化合物が生成する組み合わせがあることを明らかにした。新しい反応系の開発と解析は合成化学上貴重な知見を提供しており、新しい立体選択的付加反応の開発に有用と判断される。

学位授与日 2014 年 3 月 25 日