

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Dian Agung Pangaribowo
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
Photochemical [2+2] Cycloaddition Reaction of Carbonyl Compounds with Danishefsky-Kitahara Diene (Danishefsky-Kitahara ジエンとカルボニル化合物との光[2+2]付加環化反応)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	灰野岳晴	
審査委員	教 授	吉田 弘人	
〔論文審査の要旨〕			
<p>化学反応を促進する手法として、振動励起状態を多く生じさせることを駆動力とする熱反応と化学反応性が高い電子励起状態を発生させる光反応がある。同じ出発原料を用い、加熱と光照射という反応条件を変化させることで、反応経路と生成物の構造を変化させることができれば、機能性物質を生み出し社会の営みを支える合成化学反応の開発に、より広い反応の選択肢を提供することができる。Pangaribowo 氏が所属する研究室では、太陽光など自然界に豊富に存在する光エネルギーを利用する化学反応の発見と開発を行う研究を実施している。また、その反応機構を明らかにする研究も行っている。</p> <p>1974 年に Danishefsky と Kitahara は、高い求核性を持ち、温和な条件下で多くの化学反応に適用できる Danishefsky-Kitahara (DK) ジエンを開発した (<i>JACS</i>, 1974, <i>96</i>, 7807)。その DK ジエンは、2 位と 4 位に強い電子供与性の置換基をもち、多くの求電子剤との熱エネルギーで開始する反応に利用され、生物活性物質の人工合成などに活用されている。しかしながら、これまで、DK ジエンを光反応に利用する研究例は報告されていなかった。これは、ジエンは低い三重項エネルギーを有しているため、通常、化学的に電子励起状態分子と反応するよりも物理的に電子励起状態を失活させることが知られていたからであると推測される。Pangaribowo 氏は、DK ジエンが強い電子供与性を有し、通常のジエンとは異なり、電子励起状態分子と化学的な反応性を有するのではないかと想起した。そこで、本博士研究において、三重項電子励起状態ベンゾフェンの化学反応の実施とその解析および合成反応としての可能性について精査した。</p> <p>まず、三重項励起状態が分子間反応に関与することが知られているベンゾフェノンと DK ジエンとの 365 nm 照射による光反応を、293 K、重水素化ベンゼン中、脱酸素条件下で実施した。その光反応を、核磁気共鳴(NMR)スペクトルで直接観測し、反応の経時変化を観測した。その結果、光照射 1 時間後には、DK ジエンを構成する二重結合の <i>trans</i> から <i>cis</i> への異性化反応が観測された。このことは、三重項ベンゾフェノンのエネルギーが DK ジエンに移動して、三重項 DK ジエンが生じたためであると理解できる。光照射を継続する</p>			

と、DK ジエンの異性化反応以外に、ベンゾフェノンと DK ジエンの減少とそれらの NMR シグナルとは異なる新たなシグナルが観測された。光照射 24 時間後には、ベンゾフェノンに由来する NMR シグナルが観測されなくなり、ベンゾフェノンと DK ジエンの反応が完了した。その化学反応で生じた生成物の構造を解析したところ、DK ジエンとベンゾフェノンに代表されるカルボニル化合物との熱反応では観測されなかった、4 員環エーテル構造・オキセタン生成が確認された。オキセタン環は、高い分子歪エネルギーを有しており、求核試薬との高い反応性が期待される。また、オキセタン環は天然物中に存在し、抗がん性などの生物活性を有していることが知られており、今後の合成化学分野での展開が期待される。

Pangaribowo 氏は、次に、DK ジエンとベンゾフェノンとの光反応で生じるオキセタン類の生成機構について精査した。まず、三重項ベンゾフェノンが活性種になっていることを確認するために、レーザーフラッシュフォトリシス(LFP)法を用いて三重項ベンゾフェノンを発生させ、その活性種と DK ジエンとの反応性を調査した。Stern-Vomer 解析の結果、三重項ベンゾフェノンと DK ジエンとの 2 次の速度定数が $7.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求まり、ほぼ定量的に三重項ベンゾフェノンが DK ジエンと反応することが判明した。そこで、オキセタン生成の量子収率を測定したところ、 1.7×10^{-3} と極めて小さいことがわかった。つまり、このことは、三重項ベンゾフェノンから DK ジエンへのエネルギー移動が三重項ベンゾフェノンの失活過程の主なルートであることを示している。この実験結果は、前述した反応の初期段階で観測された DK ジエンの *trans* から *cis* への異性化反応が、三重項ベンゾフェノンからのエネルギー移動によって生じる三重項 DK ジエンを経由することを示している。

最後に、Pangaribowo 氏は、オキセタンが選択的に生成する理由を理解するために、三重項ケトンと DK ジエンとの反応エネルギー障壁を、量子化学計算を用いて調査した。量子化学計算には、密度汎関数法(UB3LYP/6-31G(d))を用い真空下での解析を行った。その結果、オキセタンを生じる際の間体として、三重項 1,4-ジラジカルが存在が示唆され、その生成反応にはエネルギー障壁がないことが明らかになった。このことが、選択的にオキセタンが生じる理由であることをみいだした。これらの研究によって、Pangaribowo 氏は、ジエン類も光反応に適用することが出来、熱反応では達成できない化合物の合成が可能であることを示した。また、熱反応では困難である *cis* ジエンの選択的合成の可能性を示した。さらには、本研究によって、ジエン自身を光励起する反応の開発に関する基礎的な知見を提供した。これら一連の研究は *Organic & Biomolecular Chemistry* 誌に公表され、Editor's Collection に選出された。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

Photochemical [2 + 2] cycloaddition reaction of carbonyl compounds with Danishefsky diene

Dian Agung Pangaribowo and Manabu Abe

Organic & Biomolecular Chemistry, **2020**, *18*, 4962-4970 .