

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	XUE JIANFEI
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Regio- and stereoselectivity in the photochemical [2+2] cycloaddition reaction of carbonyl compounds with pyrrole derivatives (カルボニル化合物とピロール誘導体の光[2+2]付加環化反応における位置及び立体選択性に関する研究)			
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	水田 勉	
〔論文審査の要旨〕			
<p>新規な合成反応の開発に関する研究は、生物活性を持つ機能性物質などを効率よく産出する技術革新に繋がり、豊かな社会の構築に貢献する。近年、環境・エネルギー問題の解決の観点から、できるだけ廃棄物を放出しないアトムエコミーな新しい合成反応の開発が活発になっている。XUE JIANFEI氏は、「カルボニル化合物とピロール誘導体の光[2+2]付加環化反応における位置及び選択性に関する化学変換反応の開発」に従事し、太陽光など豊富に存在する光エネルギーを化学変換反応に利用する研究に取り組んだ。</p> <p>通常、カルボニル化合物(C=O)の電子基底状態では、炭素原子が求電子的、酸素原子が求核的にはたらく。したがって、ヒドリドやエノールなどの求核試薬は選択的にカルボニル基の炭素原子と反応し、カルボニル化合物は対応するアルコール体やアルドール体に化学変換される。一方、カルボニル基の電子励起は、通常、酸素原子の n 軌道 (非共有電子対) から C=O π 結合の反結合性軌道(π*)への電子遷移に基づいており、その反応性は基底状態カルボニルとは異なり、炭素原子が求核的、酸素原子が求電子的な性質を示す。XUE JIANFEI氏は、このカルボニル基の電子励起状態に特有の反応性に着目し、求核性を持つピロール誘導体とベンゾフェノンや共役エノンとの中性、無試薬条件下での光反応を試み、その生成物分析を行って、熱反応 (振動励起分子の反応) では達成できない結合形成反応を見出した。以下にその具体の研究成果を示す。</p> <p>(1) ベンゾフェノンと2-シロキシピロールとの光反応</p> <p>ベンゾフェノンと2-シロキシピロールとの Lewis 酸触媒下での熱反応を行うと、ピロールの最も高い求核点5位での選択的な炭素-炭素結合反応が起こる。ところが、無触媒、光照射を行うと、ピロールの3位での炭素-炭素結合形成反応によるオキセタン生成が排他的に起こることを、XUE JIANFEI氏は見出した。さらに、XUE JIANFEI氏は、レーザーフラッシュフォトリシス法によって、三重項電子励起状態のベンゾフェノンの反応挙動を精査し、三重項ベンゾフェノンが2-シロキシピロールによってほぼ100%の量子収率で失</p>			

活することと 2-シロキシピロールとの付加体オキセタンの生成量子収率が、2%であることを見出した。このことは、三重項ベンゾフェノンとピロールとの反応では中間体が生じ、そのすべての中間体が生成物オキセタンを与えるのではなく、原料に戻る反応経路が存在することを示している。そこで、XUE JIANFEI 氏は、想定される三重項ジラジカルの立体配座の相対安定性を量子化学計算によって評価した。その結果、生成物オキセタンに至る立体配座と原料に戻る立体配座が存在することを見出し、その立体配座の分布割合が生成物選択性を支配することを明らかにした。

#### (2) シクロペンテノンと 2-シロキシピロールとの光反応

XUE JIANFEI 氏は、次に、ベンゾフェノンとの反応で見出した熱反応では得られない位置選択的な結合形成反応を、共役カルボニル化合物であるシクロペンテノンとの光反応に展開した。シクロペンテノンには、2-シロキシピロールとの反応部位としてカルボニル基とアルケンが存在し、16 種類の位置及び立体異性体が生じる可能性がある。XUE JIANFEI 氏は、その複雑な反応系からの生成物の精製と構造決定に取り組み、主に、アルケン部位で付加環化反応が進行した 2 種類のシクロブタン付加環化体を見出し、化学収率 70%程度で生じることを明らかにした。その構造決定には、二次元 NMR, HCQC, NOESY, HMBC 測定を用いた。

#### (3) ナフトキノンと 2-シロキシピロールとの光反応

XUE JIANFEI 氏は、ピロール類の高い電子供与能に着目し、高い電子受容能を持つナフトキノン類との光誘起電子移動反応を試みた。ナフトキノンもエノン構造を有しており、カルボニル基とアルケン基の 2 つの反応点が存在する。したがって、本反応でもシクロペンテノンの反応の場合と同様に、16 種類の位置及び立体異性体が生じる可能性があるが、XUE JIANFEI 氏は、ナフトキノンとの光反応では、1 種類の付加環化体・オキセタンが収率 60%で生成することを見出した。三重項励起状態から進行するシクロペンテノンとの生成物選択性とは異なることがわかった。XUE JIANFEI 氏は、このエノンの反応性の違いを理解するために、エノンのラジカルイオンのスピン密度計算を実施し、ナフトキノンの反応の場合では、まず、酸素-炭素間で結合形成が起こるオキセタン形成がエネルギー的に有利であることを見出した。

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

(1) Paternò-Büchi photochemical [2+2] cycloaddition of aromatic carbonyl compounds

Jianfei Xue, Manabu Abe and Ryukichi Takagi

*Journal of Physical Organic Chemistry*, 30 e3632 (2017).

(2) Photochemical [2+2] cycloaddition reaction of enone derivatives with 2-siloxy-1*H*-pyrrole derivatives

Jianfei Xue, Ryukichi Takagi and Manabu Abe

*ARKIVOC*, part ii , 192-204 (2018).