

Title	Synthetic Study of Photoinduced Electron-Transfer Reaction Leading to Reactions of Cation Radicals with Nucleophiles
Author(s)	山下, 敏明
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3075152">https://doi.org/10.11501/3075152</a>
DOI	10.11501/3075152
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	山 下 敏 明
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 0 3 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 12 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Synthetic Study of Photoinduced Electron-Transfer Reaction Leading to Reactions of Cation Radicals with Nucleophiles (カチオンラジカル種と求核試剤との反応を誘起する光電子移動反応の 合成化学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 井 眞 二 教 授 園 田 昇 教 授 黒 澤 英 夫 教 授 大 城 芳 樹 教 授 甲 斐 泰 教 授 坂 田 祥 光

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光電子移動反応により誘起されるカチオンラジカル種と求核試剤との反応に着目し、種々の求核試剤（アンモニア、アミン、亜リン酸トリアルキル、酢酸イオン）によるカチオンラジカル種への求核付加反応に関する一連の合成化学的研究の成果をまとめたものであり、諸論と結論および本論4章からなっている。

緒論では、本研究の背景、意義、目的および研究内容の概要について述べている。

第1章では、アンモニアおよびアミンによる芳香族置換アルケンの光アミノ化反応について述べている。その中で、1,1-ジフェニルアルケンの光アミノ化反応では、種々のアミノ基を導入できることを見だし、スチルベン誘導体に光アミノ化反応ではアンモニアの求核付加の位置選択性を明らかにしている。また、スチレン誘導体の光アミノ化反応では、1,3,5-トリフェニルベンゼンあるいは*m*-ターフェニルのような芳香族炭化水素を添加すると、アミノ化生成物の収率を向上できることを明らかにしている。

第2章では、フェナントレン、ナフタレンおよびアントラセンなどの芳香族炭化水素の光アミノ化反応について述べている。その中で、種々のアミンを直接的に高収率で芳香核に導入できることを明らかにしている。また、得られたアミノ化生成物の構造をX線結晶構造解析により決定し、芳香族炭化水素へのアミンの求核付加反応がトランス付加で起こることを明らかにしている。

第3章では、弱い求核性をもつ酢酸塩存在下でのナフタレン誘導体およびスチルベン誘導体の光酸素酸化反応を行い、光酸素酸化反応の反応経路を酢酸塩の添加で制御できることを明らかにしている。

第4章では、光アミノ化反応の合成化学的応用として、芳香族炭化水素と亜リン酸トリアルキルによる直接的な芳香族ホスホン酸エステル合成法、および2-アルコキシナフタレンの光アミノ化反応により得られるアミノ化生成物から、薬理活性化化合物である1-アミノ-2-テトラロン誘導体を簡便に合成する方法について述べている。

結論では、本研究で得られた成果を総括して述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、光電子移動反応により誘起されるカチオンラジカル種と求核試剤との反応に着目し、芳香族置換アルケンおよび芳香族炭化水素の光アミノ化反応を中心に光誘起求核付加反応に関する一連の合成化学的研究の成果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 芳香族置換アルケン（1,1-ジフェニルアルケン, スチルベン誘導体, スチレン誘導体）の光アミノ化反応を行い、良好な収率でアンモニアおよびアミンを導入できることを見いだしている。さらに、スチルベン誘導体の光アミノ化反応においては、光誘起求核付加反応では明らかにされていない求核付加の位置選択性を明らかにしている。また、一般にスチレン誘導体の光誘起求核付加反応の収率は低いが、本反応では芳香族炭化水素の添加によってアミノ化生成物の収率を向上させ得ることを見いだしている。
- (2) 通常困難な芳香族炭化水素へのアミノ基の直接導入反応が、光電子移動反応を用い高収率で達成できることを明らかにしている。また、X線結晶構造解析により生成物の構造を決定し、さらに、NMRスペクトルを基にして芳香族炭化水素の光アミノ化反応の立体化学を明らかにしている。
- (3) ナフタレン誘導体およびスチルベン誘導体の光酵素化反応を酢酸塩存在下行うと、酢酸塩無添加時とは異なる生成物分布で酸素化生成物が得られることを見いだしている。これは、従来の塩効果にかえて、弱い求核性をもつ酢酸塩を用いると、反応経路を制御できるという新しい知見を得たものである。
- (4) 光アミノ化反応の合成化学的応用として、求核試剤に亜リン酸トリアルキルを用いる直接的な芳香族ホスホン酸エステル合成法を確立するとともに、2-アルコキシナフタレンの光アミノ化反応により得られるアミノ化生成物を利用した薬理活性化合物である1-アミノ-2-テトラロン誘導体の簡便な合成法を見いだしている。

以上のように、本論文は、光電子移動反応で誘起されるカチオンラジカル種と求核試剤との反応に関して、多くの有用な知見を得ており、有機光化学、有機合成化学、有機反応化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。