Osaka University Knowledge Archive

Title	Butenolideのαおよびβ位ベンジル置換体を素材としたジ-π-メタン系光転位反応に関する研究
Author(s)	田邉, 元三
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40932
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

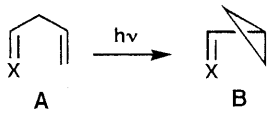
Osaka University

【 15 】

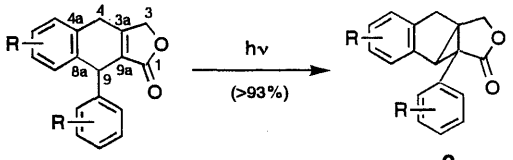
氏　　名	田邊元三（たなべ げんぞう）
博士の専攻分野の名称	博　士（薬　学）
学位記番号	第　13574　号
学位授与年月日	平成10年3月3日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Butenolideのαおよびβ位ベンジル置換体を素材としたジ-π-メタン系光転位反応に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 今西　武 （副査） 教授 大森 秀信　教授 岩田 宙造　教授 北　泰行

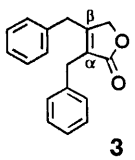
論文内容の要旨

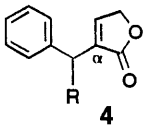
二つのπ系に挟まれたメタン炭素構造A（X＝CH_2，O，NR）の光照射によるシクロプロパン誘導体Bへの変換はジ-π-メタン転位反応として知られ，三員環を含有する天然有機化合物や高歪化合物等の極めて有効な合成手法となっている。しかしながら，この転位反応も，他の多くの光反応にみられるように，しばしば光還元，C＝C結合の異性化，C-C結合の開裂などの副反応が競合し選択性に乏しい場合が多い。

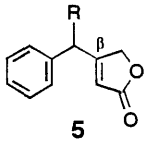


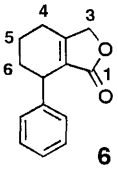
著者は，このジ-π-メタン転位反応の選択性を支配する要因が明らかになれば，本反応の合成素反応としての有用性，実用性が高まると考え，モデル系を用いて同転位反応に係わる極性，立体電子的因子について検討した。これまでに，β-apolignan(1)の光照射では，1が有する三種のジ-π-メタン系（System A；$C_{9a}=C_{3a}-C_4-C_{4a}=C_{8a}$，System B；$C_{3a}=C_{9a}-C_9$-pendant phenyl，System C；$C_{3a}=C_{9a}-C_9-C_{8a}=C_{4a}$）のうち，System Bでの転位が選択的に進行し2が極めて高い収率（93%以上）で生成することが知られている。そこで，モデル系として1の関連化合物（3，4，5，6および7）を合成し，それらの光反応性を検討した。

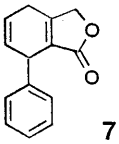






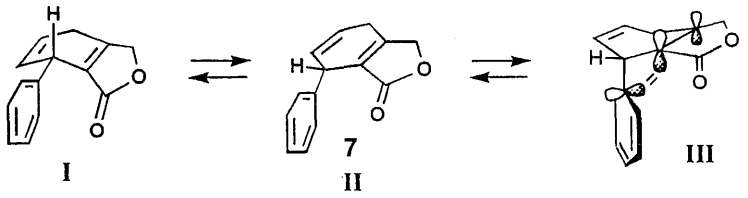






まず，化合物1のC_{8a}—C_9結合を切断して基質の立体拘束を除去すると共に，ジ-πメタン系を二種（System AとSystem B）に減じた化合物3の光反応性を検討したところ，1の場合とは異なり，System Aでの転位の進行を認めた。この結果から，ジ-π-メタン転位反応に及ぼすカルボニル基のラジカル安定化効果（極性効果）の寄与を明らかにすることかできた。また，化合物3の部分構造を備えた二種のモノベンジル誘導体4および5のうち，化合物4の光照射では，butenolide環のβ炭素とフェニル基のオルト位との間での特異な閉環反応の進行を認め，tetrahydoroindenofuranone環への新たな変換法を見出だした。また，この光閉環反応は，ベンジル位のアルキル置換基の炭素数が多くなる程，また，置換基がかさ高い程効果的に進行し，ベンジル位の置換基の種類により反応性に差がみられることも明らかにした。一方，System Aを有する化合物5の光照射では，ジ-π-メタン転位反応が進行し，さらにベンジル位への置換基の導入により同転位反応が促進されることも判明した。

このように，化合物3，4および5と化合物1の光反応性が異なることから，1に見られる転位様式はC_{8a}-C_9結合により形成されるnaphthalide系とpendant phenylとの立体環境が係わっている可能性が示唆された。そこで，System Bに立体配座拘束を持たせた化合物6およびそのデヒドロ体7の光反応性を検討したところ，6の光照射では主に二重結合の還元が進行したのに対し，7では転位反応が優先的に進行した。両者の反応性の差は，シクロヘキセンと1，4-シクロヘキサジエン構造に係わる被転位基の立体配座に基づくものと推察されたので，6および7について，結晶構造および溶液状態における動態を，X線結晶構造解析および分子力学の手法によって検討した。その結果，7は，溶液状態では平面配座IIを介した二種の舟型配座IおよびIIIの平衡にあることが判明し，IIIに示す擬アキシアル配置のフェニル基が，ジ-π-メタン転位が進行する立体電子的要因を充足するものと推論するに至った。



以上，β-apolignan (1)関連化合物の光反応性を検討した結果，4の特異な光閉環反応を見出だすとともに，フェニル-ブテノリジル-メタン系化合物の光反応性に及ぼすカルボニル基の極性効果の寄与を明らかにした。さらに，1の位置選択的ジ-π-メタン転位反応には，立体電子的要因が大きく関与していることが判明し，本転位反応では，カルボニル基の極性要因よりも立体電子的要因が重要であることを明らかにすることができた。

論文審査の結果の要旨

光化学反応は熱化学反応には見られない特異的な反応が進行することから有機合成化学上重要な反応も少なくないが，副反応が競合するなど収率面で難点がある場合も多い。特異な骨格転位反応によりシクロプロパン環が形成される光ジ-π-メタン転位反応も例外ではなく，熱反応では合成し難い化合物構造が一度に構築できる魅力的な合成反応で様々な天然物化合物の合成における鍵反応として利用されているが，一般性に乏しく，反応効率面で大きな問題が残されている。

田邉君は，ある種の環状ジ-π-メタン系化合物が収率良く光ジ-π-メタン転位反応を起こすことに着目し，この光ジ-π-メタン反応の反応性を支配する要因について様々なモデル化合物を用いて種々検討を加えた。その結果，本光転位反応には極性因子と立体電子的因子が重要で，特に立体電子的因子が反応の成否，反応効率を支配することを明らかにした。すなわち，たとえ極性的には不都合であっても，立体電子的要因が満たされれば当該光転位反応は首尾よく進行することが判明した。

上記研究成果は，博士（薬学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。