

氏 名	盧 公
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第3387号
学位授与の日付	平成19年 3月23日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Elucidation of Chemiluminescence Reaction of Lophine Peroxides (ロフィンペルオキシド類の化学発光反応の解明)
論文審査委員	教授 木村 勝 教授 佐竹 恭介 教授 門田 功

学位論文内容の要旨

Since lophine (2,4,5-triphenylimidazole, **2a**) was identified as the first artificial chemiluminescent compound, many lophine derivatives have been synthesized for a variety of investigations, mainly on chemiluminescence (CL). The CL reactions of lophine peroxides were elucidated in the present paper, which provided the corresponding amidines accompanied with chemiluminescence, imidazoles with singlet oxygen and imidazolones.

Three representative 2-(*para* substituted phenyl) lophine peroxides, 4-hydroperoxy-2,4,5-triphenyl-4*H*-imidazole (**1a**), 4-hydroperoxy-2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-4*H*-imidazole (**1b**) and 4-hydroperoxy-2-(4-*N,N'*-dimethylaminophenyl)-4,5-diphenyl-4*H*-imidazole (**1c**), were synthesized and subjected to the CL reaction in the presence of 1,3-diphenylisobenzofuran (1,3-DPBF). Singlet oxygen was successfully trapped using 1,3-DPBF, which was used as a singlet oxygen detector by Frandsen *et al.*. The substituent effect on the formation of $^1\text{O}_2$ from substituted lophine peroxides **1a-c** and the mechanism for the singlet oxygen formation were discussed.

The thermal reactions of the chiral 4-*tert*-butyldimethylsilylperoxy-2-phenyl-4-(*p*-*X*-phenyl)-5-(*p*-*Y*-phenyl)-4*H*-isoimidazoles (**5d**: *X* = CF₃, *Y* = F; **5e**: *X* = CF₃, *Y* = OMe) were carried out in DMSO. The chiral 2-phenyl-5-(*p*-*X*-phenyl)-5-(*p*-*Y*-phenyl)-5*H*-imidazol-4-ones (**4d**: *X* = CF₃, *Y* = F; **4e**: *X* = CF₃, *Y* = OMe) were obtained in 50~60% enantiomer excess (e.e.). The formations of imidazoles **4** were proved to be the stereoselective 1,5-phenyl migration.

The CL mechanism was also investigated using unsymmetrically substituted 4-silylated peroxy-2-phenyl-4-*p*-*X*-phenyl-5-*p*-*Y*-phenyl-4*H*-imidazoles (**5d**: *X* = CF₃, *Y* = F and **5'd**: *X* = F, *Y* = CF₃). The CL yield of **5d** was different from that of **5'd**. This finding provided the clear evidence for the chemical excitation mechanism involving an acyclic or partially cyclic transition state. The calculations using a semi empirical RHF-MP3 method also supported the acyclic or partially cyclic transition state.

論文審査結果の要旨

Lu 君はロフィンペルオキシド類の化学発光反応の生成物について検討し、化学発光、一重項酸素の発生、イミダゾロン生成反応が同時に起きていることをはじめて明らかにした。一重項酸素発生に関しては、ロフィンペルオキシドの 2 位のフェニル基のパラ位に電子吸引基を導入すると発生量が増大し、ニトロ基を導入した場合収率が定量的になることを見出した。

化学発光反応中にわずかではあるがイミダゾロン誘導体への異性化反応が認められている。同君はシリル化したロフィンペルオキシドが DMSO 存在下でイミダゾロン誘導体へと定量的に熱異性化する新しい事実を明らかにした。この反応形式は 1, 5-フェニル転移と同時にイミダゾロンへ変化するもので、この種の反応を利用した天然物合成が盛んに行われている。この際立体化学がどうなるかという問題が合成反応の成否に大いに関係する。同君の系はそれらに比べて比較的単純な構造で、しかも最近-OOH 部位をシリル化し保護したものは光学異性体の分離が可能であることが判った。熱反応の立体化学を調べるのに都合が良い系なのでその詳細について調査するために以下の実験を行った。シリル化したロフィンペルオキシドの光学異性体をキラルカラムで分離し、それぞれの CD スペクトルを測定し計算による予測との関係から立体構造を決めた。生成物もキラルカラムで分離し同様に立体構造を決めた。反応生成物のエナンチオ過剰率 (e.e.) は 50~60% 程度であった。ウッドワードホフマン則からは熱的に許容の反応ではあるにもかかわらず、段階的フェニル移動過程も含まれることがわかった。またジメチルスルホン、シラノール誘導体が副生することから、その反応機構を明らかにした。さらに化学発光の新しい機構として、化学励起ではジオキセタン中間体が大切な中間体と考えられていた。また化学的に誘導される電子交換によって励起状態が発生すると考えるのが常識的である。これらの常識が全く通用しない実験結果を得られていたので、新しい機構が考えられていた。その正当性を計算によって裏付けた。

以上を審査し博士 (理学) として十分な内容であると判断した。