

氏名 (本籍)	SONAWANE AMOL DASHARATH (インド共和国)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第573号
学位授与日付	令和2年3月25日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Cascade cyclization and photophysical properties of quinoline / isoquinoline-based heteroacenes (キノリン/イソキノリン骨格を有するヘテロアセンのカスケード環化と光物理的特性)
学位論文審査委員	(主査) 教授 船曳 一正 (副査) 教授 瀬瀬 守 准教授 岡 夏央

論文内容の要旨

含窒素ヘテロ環は、様々な応用がありその重要性が広く認識されている。含窒素ヘテロ環であるキノリン、キノキサリン骨格は生薬成分や医薬品に広く存在しており、それらの調製の際の重要な基本骨格である。さらにそれらの縮合複素環の合成は興味深い特性や生物活性のため注目を集めている。

この学位論文は5章構成からなる。第1章は、ヨード環化反応を介したチエノ[2,3-*b*]キノリンとセレノフェノ[2,3-*b*]キノリン誘導体の合成および量子化学計算 (DFT) についてまとめた。第2章は、ヨード環化反応を介したチエノ[2,3-*c*]アクリジンとフロ[2,3-*c*]アクリジン誘導体の合成とそれらの蛍光特性と DFT 計算結果についてまとめた。第3章は、セレノフェンが縮合したキノリン骨格ヘテロアセンの合成のための鉄イオンによる分子内カスケード環化反応について記載した。第4章では、銀 (I) 触媒によるイソキノリン縮合ベンズキナゾリノンの合成を記載した。最後に、第5章ではイソキノリン骨格の含窒素ヘテロ環の空気酸化による合成とそれらの光物理的研究についてまとめた。

第1章: チエノ[2,3-*b*]キノリンとセレノフェノ[2,3-*b*]キノリン誘導体の合成のため 3-アルキニル-2-メチルチオキノリンと 3-アルキニル-2-メチルセレノキノリンの位置選択的ヨード環化反応を行った。さらにヨード環化反応の反応性に対するヨウ素試薬と置換基との影響を DFT 計算により検討した。DFT 計算の結果、アルキル基の置換基がギブス自由エネルギーに影響を与え、これは実験事実と一致した。チエノ[2,3-*b*]キノリン分子上のヨウ素の存在は興味深い特性を示し鈴木カップリング、ヘック反応、脱ヨウ化水素反応、アルキン環化反応などに展開でき対応する種々のキノリン誘導体の調製を達成した。

第2章: チエノ[2,3-*c*]アクリジンとフロ[2,3-*c*]アクリジン誘導体の新規合成を分子内ヨード環化反応により達成した。チエノ[2,3-*c*]アクリジン誘導体は、ヘキサン溶液中で青色の蛍光 (F_{\max} : 415-430 nm, Φ_f : 0.04-0.09) を示した。DFT 計算と時間依存 DFT 計算を実施しこの反応は唯一の遷移状態を介して閉環反応が進行し、脱ヨウ化水素はエネルギー障壁なく進行した。5-ヨウ化チエノ[2,3-*c*]アクリジンから、鈴木カップリング、ヘック反応、アルキン環化反応などにより対応する種々のアクリジン骨格を有する窒素ヘテロ環誘導体の調製を行った。

第3章: 直線型 1,3-ジインと 1,3,5-トリインを合成し、チオフェン、硫黄、セレンウムなど異なる求核剤を用いてそれらのカスケード環化反応を実施した。1,3-ジインのカスケード反応は鉄(III) (2.5 等量) とジブチルジセレニド (2.0 等量) の条件下達成し、1,3,5-トリインのカスケード反応は鉄(III) (3.0 等量) とジブチルジセレニド (2.5 等量) の条件下達成し、対応するアクリジンとキノリンを形成した。このジブチルジセレニドは①環化試薬としておよび②最終生成物にひとつもしくはふたつのセレン元素やひとつのセレンアルキル基を挿入するというふたつの役割を果たした。合成したセレノフェン縮合物はジクロロメタン溶液中で λ_{\max} (370-411 nm), F_{\max} (427-472 nm) および Φ_f (0.003-0.059) をそれぞれ示した。

第4章: *in-situ* 酸化反応で調整した 2-アミノベンズアミドと 2-アルキニルベンズアルデヒドの銀

(I) 触媒カスケード反応を介したイソキノリン縮合キノリンヘテロ環の位置異性体の合成ルートを開発した。

第 5 章：イソキノリン骨格を有する含窒素ヘテロアセンの有効な空気酸化反応と光物理的特性について検討した。DMSO 溶媒中、2-アリニルゼンズアルデヒドと種々の置換基を有するオルソフェニレンジアミンとの反応によりベンズイミダゾ[2,1-*a*]イソキノリンの効率的で環境にやさしい合成法を開発した。この合成法は便利でアトムエコノミーで触媒を用いず様々な置換基を有するイソキノリ骨格を有するベンズイミダゾールを調製することができた。この反応は 3 つの主要なステップすなわち最初のイミン形成、続いて環化反応さらに空気酸化を経て進行した。

論文審査結果の要旨

本申請者は、窒素ヘテロ環であるキノリン、キノキサリン骨格を基盤としそれらの各種縮合複素環の合成方法を開発した。さらに各種誘導体の合成および量子化学計算について検討した。またそれらの蛍光特性や光物理的研究についてまとめた。

これらの研究成果は、27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (September, 2019, Kyoto)および 6th Asian Network for Natural and Unnatural Materials (ANNUM VI) (July, 2018, 岐阜)にて発表された。

これらの成果は、新規性、学術性ともに十分な成果として認めることができる内容であり以下の 4 編の査読付国際学術論文に公表されている。

最終試験結果の要旨

これらの内容は、学位論文審査委員会が開催した令和 2 年 2 月 10 日の最終試験・公聴会にて慎重に審査を行った結果、学位を授与することに値することを確認した。

以上、上記申請者の学位論文審査結果をここに報告します。

発表論文 (論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ)

1. Synthesis of thieno [2,3-*b*]quinoline and selenopheno[2,3-*b*]quinoline derivatives via iodocyclization reaction and DFT mechanistic study. (Amol D. Sonawane, Dinesh R. Garud, Taro Udagawa and Mamoru Koketsu), *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2018**, 16, 245-255.
2. Synthesis of thieno[2,3-*c*]acridine and furo[2,3-*c*]acridine derivatives via iodocyclization reaction, fluorescence properties and DFT mechanistic study, (Amol D. Sonawane, Dinesh R. Garud, Taro Udagawa, Yasuhiro Kubota and Mamoru Koketsu) *New Journal of Chemistry*, **2018**, 42, 15315-15324.
3. Iron-promoted intramolecular cascade cyclization for the synthesis of selenophene-fused, quinoline-based heteroacenes. (Amol D. Sonawane, Yasuhiro Kubota and Mamoru Koketsu) *The Journal of Organic Chemistry*, **2019**, 84, 8602-8614.
4. Synthesis of isoquinoline-fused benzquinazolinone through Ag (I)-catalysed cascade annulation of 2-amino-benzamides and 2-alkynylbenzaldehydes. (Amol D. Sonawane, Yunnus B. Shaikh, Dinesh R. Garud and Mamoru Koketsu) *Synthesis*, **2019**, 51, 500-507.