

Title	STUDIES ON SYNTHESSES OF POLYFUNCTIONALIZED PYRIDINE DERIVATIVES
Author(s)	西脇, 永敏
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3085211
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【8】

氏名・(本籍)	にし 西	わき 脇	なが 永	とし 敏
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9723	号	
学位授与の日付	平成3年3月26日			
学位授与の要件	工学研究科 応用精密化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	STUDIES ON SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONALIZED PYRIDINE DERIVATIVES (多官能ピリジン誘導体の合成に関 する研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 大城 芳樹 教授 村井 眞二 教授 松田 治和 教授 竹本 喜一 教授 園田 昇 教授 笠井 暢民			

論文内容の要旨

本論文は多官能ピリジン誘導体の新しい合成法に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論四章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特にエチニルピリジンやそれから誘導される多官能ピリジンに関するこれまでの研究例を紹介するとともに、本研究の概略について述べている。

第一章では、Reissert-Henze 塩を利用することによりピリジン類が直接エチニル化できることを見だし、反応条件の最適化に関する検討を行っている。また、本反応を置換ピリジンに適用すれば従来合成が困難であった多官能エチニルピリジンの簡便な合成が可能であることを明らかにしている。

第二章では、アセチレンの水和反応やピリジン環窒素の酸化反応をエチニルピリジンについて応用し、多官能フェナシルピリジン類の新規かつ有用な合成法を開発している。さらに、本反応の重要な中間体であるイソオキサゾロ [2, 3-*a*] ピリジニウム塩を単離することに成功し、反応機構を明らかにしている。

第三章では、[*a*] 型縮環ピシクロピリジンの一つであるインドリジン骨格に着目し、エチニルピリジンのシクロ付加反応による新規合成法を確立している。さらに、インドリジン誘導体のオリゴマー化反応を検討し、得られたオリゴマーが pH に依存する可逆的吸光特性を示すことを明らかにしている。

第四章では、ビシナル位に官能基を有するエチニルピリジンを基質とする種々の [*b*] 型縮環ピシクロピリジン類への新しい合成ルートを開発している。また、反応条件と環化の配向性との関係を検討し、環サイズの制御をとまう選択的なピシクロピリジン類の効率的合成法を確立している。

結論では、以上の研究成果をまとめて述べ、従来合成が困難とされていた多官能ピリジンが効率的に

合成できることを明らかにするとともに、本研究で見いだした反応が、多官能ピリジン誘導体合成の新しい方法として評価されることを述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ピリジン類の直接エチニル化、および得られたエチニルピリジン類の官能基変換による、多官能ピリジン誘導体の新しい合成法を開発することを目的とした研究を行ったものであり、主な成果を要約すると次のとおりである。

- 1) ピリジン環へのエチニル基の直接導入法を検討し、反応条件の最適化を行っている。その結果、Reissert-Henze 塩を利用することにより反応性の高い官能基をもったピリジン類でも直接エチニル化できることを明らかにし、従来合成が困難であった多官能ピリジンの簡便な合成法を確立している。
 - 2) エチニルピリジンの水和および酸化を利用した官能基変換を検討し、多官能フェナシルピリジン類の効率的な合成ルートを確認している。さらに中間体としてのイソオキサゾロピリジニウム塩の単離に成功し、本反応がこの中間体を経て進行していることを明らかにしている。
 - 3) エチニルピリジンの極性シクロ付加反応性を明らかにし、電子不足アセチレン誘導体とのシクロ付加反応による新規なインドリジン誘導体合成法を確立している。
 - 4) インドリジン誘導体が酸性条件下でオリゴマー化することを明らかにするとともに、このオリゴマー溶液が pH に依存して吸光特性が可逆的に変化するという新しい知見を得ている。
 - 5) 3 位に官能基をもつ種々の 2-エチニルピリジンからの [b] 型縮環ビシクロピリジン類の新しい合成ルートを多数開発するとともに、反応試剤や反応条件を変えることにより環サイズが制御できることを解明し、本反応がビシクロピリジン類の効率的な選択的合成法となることを明らかにしている。
- 以上のように、本論文は従来合成することが困難であるといわれてきた数々の多官能ピリジン誘導体の効率的な新合成法を確立したもので、機能性物質の設計開発に重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は複素環化学関連分野だけでなく、広く合成化学や有機工業化学の分野に対して貢献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。