Osaka University Knowledge Archive

Title	アザおよびアミノメチルクラウンエーテル類の合成に関する研究
Author(s)	前田, 裕一
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33378
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

【5】

氏名・(本籍)	前田裕一（まえだ ひろかず）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6030 号
学位授与の日付	昭和58年3月25日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**アザおよびアミノメチルクラウンエーテル類の合成に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 岡原 光男 教授 田村 英雄　教授 塩川 二朗　教授 田中 敏夫 教授授 永井 利一　教授 庄野 利之

論文内容の要旨

本論文は，官能基を有するクラウンエーテルとして重要なN-末置換アザクラウンエーテル類およびアミノメチルクラウンエーテル類の簡便な合成法の開発を目的とし，得られた知見をまとめたものである。本論文は緒論と4つの章および結論からなっている。

緒論では，本研究の目的と概要を述べている。

第1章では，安価な工業原料であるジエタノールアミン類とオリゴエチレングリコールジトシラートおよびジクロリドとの2分子間縮合環化反応によるN-末置換モノアザクラウンエーテル類の一段合成法について述べている。なお，反応の詳細な検討の結果，この反応ではアミノ基のN-アルキル化は起こらず，選択的O-アルキル化により，好収率で目的物が得られることを明らかにしている。また，シアナミドとオリゴエチレングリコールジクロリドおよびジトシラートからは2分子間縮合環化反応によってN-シアノモノアザクラウンエーテルが得られ，これは容易にN-末置換モノアザクラウンエーテルに誘導し得ることを見出している。

第2章では，N, N-ジ（オリゴオキシエチレン）アミン類をアレーンスルホニルクロリドと処理し，モノアレーンスルホナートを経て分子内縮合環化反応によりN-末置換モノアザクラウンエーテルが得られることを述べている。この反応では多くの副生成物の生成が予想されたにもかかわらず，まずN, N-ジ（オリゴオキシエチレン）アミン類のO-スルホニル化が選択的に起こり，さらにこの中間体の分子内O-アルキル化によって，N-末置換モノアザクラウンエーテルが優先的に生成することを明らかにしている。

第3章では，前述の2分子間および分子内縮合環化反応を鎖中に2つまたは3つのアミノ基を有す

るオリゴエチレングリコール類に適用し，ジおよびトリアザクラウンエーテル類が合成できることを明らかにしている。

第4章では，3-アミノ-1，2-プロパンジオール類およびビス（アミノメチル）オリゴエチレングリコール類とオリゴエチレングリコールジトシラートの2分子間縮合環化反応により主として第2級アミノメチル基を1つもしくは2つ有するクラウンエーテル類を好収率で合成する方法について述べている。この反応では，N-アルキル化は起こらず，アルコキシドの溶媒への溶解性を改善すれば第1級アミノメチルクラウンエーテル類も好収率で得られることを見出している。

結論では，本研究で得られた結果および知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は不溶化クラウン化合物の重要な中間体となるアミノ基をもつクラウンエーテル類の合成法の開発を目的として行ったもので，その成果を要約すると次の通りである。

(1) ジアルカノールアミン類より保護基を用いることなく一段階でN-末置換モノアザクラウンエーテルを合成する新しい方法を見出し，置換基をもつ種々のモノアザクラウンエーテルを好収率で得ている。また鎖中に2，3個の第2級アミノ基をもつオリゴエチレングリコール類にこの方法を適用し，ジおよびトリアザクラウンエーテルが得られることを見出している。

(2) N, N-ジ（オリゴオキシエチレン）アミン類を塩化アレーンスルホニルと処理することによりN-末置換モノアザクラウンエーテルが選択的に得られることを見出し，その反応過程について考察を行っている。

(3) 3-アミノ-1,2-プロパンジオール類とオリゴエチレングリコールジトシラートおよびジクロリドから，アミノメチル基をもつ新しいクラウンエーテル類を収率よく合成することに成功するとともに，エチレングリコールジグリシジルエーテルを原料として二つのアミノメチル基をもつクラウンエーテル類を簡単かつ好収率で合成する方法を開発している。

以上の結果は，多方面への応用が期待される官能性クラウン化合物を，安価で入手し易い原料から簡便に合成する新しい手段を示したもので，合成化学ならびに工業化学の発展に貢献する多くの知見を得ている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。