



Title	1, 3-双極子環化付加反応による縮合複素環化合物の合成に関する研究
Author(s)	清水, 富男
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35741
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	清 水 富 男
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7807 号
学位授与の日付	昭和 62 年 6 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	1, 3-一双極子環化付加反応による縮合複素環化合物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 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

本論文は、1, 3-一双極子環化付加反応による縮合複素環化合物の合成に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 5 章、結論から成っている。

緒論では、本研究の目的と意義及びその内容についての概略を述べている。

第 1 章では、アルデヒドヒドラゾンの四酢酸鉛酸化反応によるニトリルイミン双極子の生成とその分子内 1, 3-一双極子環化付加反応を検討し、本反応により、〔1〕ベンゾピラノ〔4, 3-c〕ピラゾールが合成出来ることを明らかにしている。

第 2 章では、アルデヒドフェニルヒドラゾンの熱異性化反応でアゾメチニン双極子が生成することを明らかにするとともに、それによる分子内 1, 3-一双極子環化付加反応で〔1〕ベンゾピラノ〔4, 3-c〕ピラゾールが合成できることを見出している。

第 3 章では、ヒドラゾンやオキシムに酸を添加することによって生ずるカチオン性 1, 3-一双極子等価体と親双極子との分子内 1, 3-一双極子環化付加反応を検討し、種々のベンゾピラノピラゾール類とベンゾピラノイソオキサゾール類の合成ルートを確立している。

第 4 章では、分子間 1, 3-一双極子環化付加反応によるベンゾピラノピラゾールとベンゾピラノイソオキサゾールの合成反応を検討し、種々のベンゾピラノピラゾール類がベンゾピランとニトリルイミンまたはジアゾアルカンとの分子間 1, 3-一双極子環化付加反応で合成できることを明らかにしている。同様に、ベンゾピランとニトリルオキシドの分子間 1, 3-一双極子環化付加反応によりベンゾピラノイソオキサゾール類が合成できることも明らかにしている。

第 5 章では、フラザン 2-オキシドの親双極子への連続的ニトロン型付加反応によるイソオキサゾロ

[2, 3-b] イソオキサゾールの合成について検討し、本研究により初めて、フラザン2-オキシドがニトロン型双極子として反応することを明らかにしている。

結論では、本論文の成果を要約し全体を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、1, 3-双極子化合物の特性を活用し、新規にして簡便な縮合複素環化合物の合成ルートを開発することを目的として研究を行ったものである。その主な成果を要約すると次のとおりである。

1) 従来の[1]ベンゾピラノ[4, 3-c]ピラゾールの合成法に比べて本研究の1, 3-双極子環化付加反応を用いた合成法は、いずれも反応段階が少なく、操作も容易でありかつ収率も良好であることを明らかにしている。

2) 本研究によって、殆ど全てのタイプの[1]ベンゾピラノ[4, 3-c]ピラゾール骨格の合成が可能であることを明らかにするとともに、[1]ベンゾピラノ[4, 3-c]ピラゾールの3一位への様々な置換基の導入法を確立している。

3) 本反応によるベンゾピラノイソオキサゾール類の簡便合成法を展開させている。

4) カチオン性双極子による $[3^+ + 2]$ 環化付加反応が1, 1-ジ置換ヒドラジンや1, 2-ジ置換ヒドラジン、および無置換ヒドラジンの塩酸塩を用いても可能であることを見出している。

5) フロキサンがニトロン型双極子環化付加反応することを明らかにするとともに、未開拓であったペーヒドロイソオキサゾロ[2, 3-b]イソオキサゾール誘導体の合成法を確立している。

6) 本研究の反応の大部分がフロンティア分子軌道理論により説明できることを明らかにするとともに、双極子反応に特有の立体選択性と配向選択性を明らかにしている。これらの知見は、反応結果を予測するのに有用である。

以上のように、本研究では1, 3-双極子化合物の化学的特性を巧みに活用した数々の縮合複素環化合物の効率的な簡便合成法を確立しており、本研究で見出された1, 3-双極子化合物による縮合複素環合成反応は全く新しい知見であり、合成化学分野に貢献するところ大である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。