



Title	STUDIES ON SYNTHESIS OF HETEROCYCLES MEDIATED BY SILICON SHIFT ONTO A HETEROATOM
Author(s)	大野, 充
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37894
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 博士の専 分野の名 称	おお の 大 野 充
学 位 記 番 号	博 士 (工 学)
学位授与年月日	第 1 0 2 3 4 号
学位授与の要件	平成 4 年 3 月 25 日
学位論文名	学位規則第4条第1項該当 工学研究科 応用精密化学専攻 STUDIES ON SYNTHESIS OF HETEROCYCLES MEDIATED BY SILICON SHIFT ONTO A HETEROATOM (シリル基のヘ テロ原子上への転位を活用する複素環合成に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 大城 芳樹 (副査) 教 授 松田 治和 教 授 園田 昇 教 授 村井 真二 教 授 竹本 喜一 教 授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、シリル基のヘテロ原子への熱転位を利用した1, 3-双極子の新規な発生法およびその複素環合成への応用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、とくに代表的な1, 3-双極子であるアゾメチニリドの発生法や、ケイ素の転位を利用して有機合成法の研究例を紹介した。さらに、本研究の概略についても示した。

第一章では、N-(シリルメチル)イミンがケイ素官能基の窒素上への1, 2-転位により発生したアゾメチニリド中間体を経由してN-シリルアジリジンへ変換されることを明らかにした。また、本変換反応が立体的には不利なcis-ジ置換アジリジンへの立体選択性的合成法となることを示した。

第二章では、第一章で明らかにした転位反応の中間体を捕捉することによりその反応経路を証明した。また、種々の親双極子剤とアゾメチニリド中間体のシクロ付加による含窒素五員環の立体選択性的合成ルートを確立した。

第三章では、N-(シリルメチル)アザジエンのシリル基が窒素上へ1, 2-転位することにより発生した1, 5-双極子の電子環状反応により、N-シリル-2-ピロリンが合成できることを明らかにした。また、得られたN-シリル-2-ピロリンはN-無置換環状エナミンである2-ピロリンの等価体として機能することも示した。

第四章では、N-(シリルメチル)アミドのケイ素官能基が酸素上へ1, 4-転位することによりアゾメチニリドが発生することを示した。得られたアゾメチニリドはDMADなどとのシクロ付加により含窒素五員環を与え、形式的にニトリルイリド等価体として機能するという興味ある事実を明らかにし

た。また、S-(シリルメチル)チオールエステルにおいても同様にシリル基がカルボニル酸素に1, 4-転位することを見出し、S-(シリルメチル)チオールエステルがチオカルボニルイリド前駆体となり得る可能性を示唆した。

結論では、以上の研究結果をまとめて述べ、本研究で開発した方法論がケイ素一炭素結合開裂のための添加剤を全く用いず、中性条件下で、1, 3-双極子を発生できる点に特長があり、新規活性中間体の発生法として評価するとともに、本法が複素環化合物の立体選択的合成に応用できるものであることを強調した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、シリル基のヘテロ原子上への転位による活性中間体の新規な発生法の開発と、それを利用する立体選択的な複素環合成を目的とした研究を行ったものである。主な成果を要約すると次のとおりである。

- 1) N-(シリルメチル)イミンが熱により立体選択的に *cis*-二置換アジリジンに変換されることを明らかにしている。その結果、より立体的に不利な *cis*-置換アジリジンの簡便で効率的な合成法を確立している。
 - 2) 上記の変換反応の中間体が1, 3-双極子であるアゾメチニリドであることを明らかにするとともに、シリル基の窒素上への熱的1, 2-転位という新しい反応様式を見出している。
 - 3) N-(シリルメチル)アザジエンが熱により1-シリル-2-ピロリンに効率よく変換されること、および生成したピロリンがN-無置換エナミン等価体として機能することを見出している。また、本変換反応においても熱によるシリル基の窒素上への1, 2-転位により発生したアゾメチニリドが鍵中間体であることを明らかにしている。
 - 4) N-(シリルメチル)イミン、およびN-(シリルメチル)アザジエンより発生したアゾメチニリド中間体が、種々の親双極子剤と分子間シクロ付加することを示し、本法が立体選択的な含窒素複素環の合成法として極めて有用であることを明らかにしている。
 - 5) N-(シリルメチル)アミドのシリル基が熱的に酸素上へ1, 4-転位することによりアゾメチニリドが発生するという新反応を見出すとともに、このアゾメチニリドが親双極子剤とのシクロ付加においてニトリルイリド等価体として機能することを明らかにしている。また、S-(シリルメチル)チオールエステルにおいても、シリル基が酸素上へ1, 4-転位することを証明している。
- 以上のように、本論文は中性条件におけるシリル基のヘテロ原子上への熱転位による活性中間体の新規発生法とそれを活用する立体選択的な複素環合成法を確立したもので、複素環化合物の分子設計に重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は合成化学関連分野のみならず、広く機能性材料や医薬、農薬の分野の発展に貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。