



Title	DEVELOPMENT OF NOVEL AZIRIDINATION BY N1-UNIT INTRODUCTION
Author(s)	安藤, 丈也
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41380
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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	安 藤 丈 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 5 9 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 11 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻
学 位 論 文 名	DEVELOPMENT OF NOVEL AZIRIDINATION BY N1-UNIT INTRODUCTION (N1 ユニットの導入による新しいアジリジン合成法の開発)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小松 満男
	(副査) 教 授 米山 宏 教 授 甲斐 泰 教 授 大島 巧 教 授 野島 正朋 教 授 足立 吟也 教 授 城田 靖彦 教 授 平尾 俊一 教 授 新原 皓一 教 授 田川 精一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、N1 ユニットをアルケンに導入する新しいアジリジン合成法に関する研究のまとめであり、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、特に、これまでに知られているアジリジン合成法に関する研究例を示し、その問題点について述べている。さらに本研究の概略についても合わせて示している。

第一章では、安価で入手容易なクロラミンTが、銅触媒存在下でアルケンのアジリジン化試剤として有効に利用できることを明らかにしている。銅触媒として塩化銅(I)が最も良い触媒であることを見出し、モレキュラーシーブを添加することにより収率が向上することを示している。また、本系が二置換アルケンに対して特に有効であることを明らかにしている。

第二章では、クロラミンTとアルケンを用いるアジリジン化において、ヨウ素が触媒として非常に有効であることを見出し、脂肪族あるいは芳香族基が置換した様々なアルケンに適用できることを明らかにしている。また、パラ置換スチレン類の反応の追跡の結果から、電子過剰アルケンの方が電子不足アルケンよりも初期反応速度が大きいことを示している。さらに、UV-vis スペクトルの測定等を行うことにより、本反応の機構の解明を行っている。

第三章では、光学活性ニトリドマンガ錯体を用いることにより、スチレン類の不斉アジリジン化が効率よく進行し、基質によっては高いエナンチオ選択性を示すことを明らかにしている。本反応では、添加剤が重要な役割を果たしており、ニトリド錯体を活性化する試剤としては

-

トルエンスルホン酸無水物が効果的であり、またピリジンN-オキシドを添加することが、高いエナンチオ選択性の発現に必要であることを示している。さらにこの反応では、立体特異的にアジリジン化が進行することも明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、アキラルなアジリジン合成法として、クロラミンTを用いる二つの簡便な合成手法を見出したこと、またキラルなアジリジンの合成法であるニトリドマンガ錯体を用いる不斉アジリジン化に初めて成功し、高いエナンチオ選択性を実現できたことについて述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規アジリジン合成法として、入手容易な原料であるアルケンへのN1ユニット導入によるアジリジン化の開発を目的としたものであり、三つの合成法の開発に成功している。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 安価で入手容易なクロラミンTが、銅触媒存在下でアルケンのアジリジン化試剤として有効に利用できることを明らかにしている。反応条件の最適化を行い、銅触媒として塩化銅(I)が最も良い触媒であること、モレキュラーシーブを添加することにより収率が向上することを示している。
- (2) 塩化銅(I)を触媒とするクロラミンTによるアジリジン化において、種々のアルケンについて検討し、二置換アルケンに対して特に有効であることを明らかにしている。
- (3) クロラミンTを窒素源とするアルケンのアジリジン化反応において、銅触媒の代わりにヨウ素を触媒として用いることで、より効率的にアジリジン化を進行させることに成功している。また、脂肪族あるいは芳香族基が置換した様々なアルケンに本系が適用できることを明らかにし、新規なアジリジン合成法を確立している。
- (4) ヨウ素を触媒とするアジリジン化において、パラ置換スチレン類の反応の追跡を行い、電子過剰アルケンの方が電子不足アルケンよりも初期反応速度が大きいことを明らかにしている。
- (5) ヨウ素を触媒とするアジリジン化の反応機構に対する知見を得るために、UV-vis スペクトルの測定等を行い、本反応の機構の考察を行っている。
- (6) アルケンの不斉アジリジン化にも着手し、光学活性ニトリドマンガニ錯体を用いるスチレン類縁体の不斉アジリジン化に初めて成功し、基質によっては高いエナンチオ選択性を示すことを明らかにしている。さらにこの反応では、立体特異的にアジリジン化が進行することを見出している。
- (7) 光学活性ニトリドマンガニ錯体を用いるアルケンの不斉アジリジン化において、添加剤が重要な役割を果たしており、ニトリド錯体を活性化する試剤としては*p*-トルエンスルホン酸無水物が効果的であり、またピリジン*N*-オキシドを添加することが、高いエナンチオ選択性の発現に必要であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、アルケンへN1ユニットを直接導入することにより、現在一般に用いられている合成法よりも反応段階が少なく、より簡便にアジリジンを合成する新手法を見出しており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は、機能性材料や生体関連物質などの分野における複素環合成に多大の貢献をするものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。