

Title	DEVELOPMENT OF NOVEL METHODS FOR GENERATION OF 1,3-DIPOLES FROM α -SILYLAMINE DERIVATIVES UTILIZING CHARACTERISTICS OF SILICON
Author(s)	鷲塚, 健一
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42087
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 わし つか けん いち
博士の専攻分野の名称 驚 塚 健 一
学 位 記 番 号 博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日 第 1 5 4 0 8 号
学 位 授 与 の 要 件 平成 12 年 3 月 24 日
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 METHODS FOR GENERATION
OF 1, 3-DIPOLES FROM α -SILYLAMINE DERIVATIVES
UTILIZING CHARACTERISTICS OF SILICON
(ケイ素の特性を利用する α -シリルアミン誘導体からの 1, 3-双
極子の新規発生法の開発)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 小松 満男

(副査)
教 授 大島 巧 教 授 野島 正朋 教 授 甲斐 泰
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、複素環合成に有用なアゾメチンイリド及びアゾメチンイミンの効率的な発生法に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論三章、および総括から構成されている。

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 1, 3-双極子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示している。

第一章では、 α -シリルイミダートをトリフルオロシランで処理することにより、穏和な条件下でアゾメチンイリドを発生させる新規な方法について述べている。本法により発生するアゾメチンイリドはアセチレン系あるいはオレフィン系親双極子剤と容易にシクロ付加し、*N*-無置換ピロールあるいはピロリンが得られることを見出している。また、 α -シリルアミドを出発物質として、 α -シリルイミダートを経由するワンポットでのアゾメチンイリドの発生にも成功している。

第二章では、 α -シリルニトロソアミン誘導体のシリル基が容易に 1, 4-転位することを利用してアゾメチンイミンを発生させる方法について述べている。本法により発生するアゾメチンイミンを、アセチレン系親双極子剤とシクロ付加させるとピラゾール誘導体が高収率で得られることを見出している。また、通常の方法では発生が困難な、炭素上に安定化置換基を持たないアゾメチンイミンも容易に発生でき、5 位に置換基を持たないピラゾール誘導体の合成も可能にしている。さらに、 α -シリルニトロソアミド誘導体を用いた場合、親双極子剤との反応により *N*-無置換ピラゾールがほぼ定量的に得られることも明らかにしている。

第三章では、第二章で得られた方法論を基に、樹脂上に固定化した α -シリルニトロソアミド誘導体を用いるピラゾール合成法について述べている。樹脂上においても、分子内ケイ素転位によりアゾメチンイミンが発生するが、親双極子剤との反応性はリンカー部位の構造が大きく関与することを明らかにしている。また、本法は通常の固相反応とは異なり、目的物を樹脂から切り出す操作を必要とせず、反応後には樹脂から脱離した目的物が液相へ移行するという特長を見出している。

総括では、以上の研究結果をまとめ、アゾメチンイリド、アゾメチンイミンの新規かつ効率的な発生方法の開発に成功したこと、さらに、本法を活用して合成できるピロール、ピロリン、ピラゾール、並びにピラゾリン誘導体が、特に医薬、農薬、機能性分子における骨格あるいは側鎖として有用である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、1、3-双極子の中で、特に含窒素五員環化合物の合成に有用なアゾメチンイリド及びアゾメチンイミンの新規発生法の開発を目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) α -シリルイミダート誘導体をトリフルオロシランで処理することにより、室温という穏和な条件でアゾメチンイリドが発生できることを見出している。ここで、反応系中にアセチレン系あるいはオレフィン系親双極子剤を共存させるとシクロ付加が速やかに進行し、ピロールあるいはピロリン誘導体を得られることを明らかにしている。
- (2) α -シリルアミドを出発物質とする場合、アルキル化剤と脱シリル化剤を連続して作用させることにより、*N*-無置換アゾメチンイリドをワンポットで発生させ、続くシクロ付加反応によりピロール誘導体を得る方法に成功している。
- (3) α -シリルニトロソアミン誘導体のシリル基がニトロソの酸素上に速やかに1、4-転位することを利用して、アゾメチンイミンを発生させる新規な方法を見出している。また、このアゾメチンイミンは種々のアセチレン系親双極子剤と速やかにシクロ付加し、ピラゾール誘導体が高収率で得られることを明らかにしている。
- (4) α -シリルニトロソアミン誘導体からのアゾメチンイミン発生において、基質濃度を変化させた実験を行うことにより、本反応の鍵となるケイ素の転位反応が分子内反応であり、また律速段階であることを明らかにしている。
- (5) α -シリルニトロソアミド誘導体を用いても、同様に速やかな熱転位反応が進行し、アセチレン系親双極子剤との反応により、*N*-無置換ピラゾールが得られることを明らかにし、また、本反応機構についての考察を行っている。
- (6) α -シリルニトロソアミド誘導体を樹脂に固定化することにより、固相上でのアゾメチンイミンの発生及びシクロ付加反応を可能にしている。また、本法において得られるピラゾール誘導体は反応後に樹脂から脱離するために、通常の固相反応において必要とされる切り出しの操作が不要であることを明らかにしている。また、樹脂の選択、リンカー部位の検討を行うことにより、収率の向上に成功している。

以上のように、本論文で見出したアゾメチンイリド、アゾメチンイミンの新発生法は、従来開発された方法に比べて、より穏和な条件下、少ない工程数で発生できる、簡便かつ効率的な新手法であり、種々の含窒素五員環化合物の構築法を広範な有機化学の分野に提供するものとして高く評価できる。また、固相に担持したアゾメチンイミンのシクロ付加反応は、医薬品、農薬の開発において注目されているコンビナトリアルケミストリーへの展開が期待できる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。