



Title	DEVELOPMENT OF NOVEL 1, 3-DIPOLAR ACTIVE SPECIES AND THEIR APPLICATIONS TO HETEROCYCLIC SYNTHESIS
Author(s)	坂井, 教郎
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42104
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	坂 井 教 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 3 9 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 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 1, 3 - DIPOLAR ACTIVE SPECIES AND THEIR APPLICATIONS TO HETEROCYCLIC SYNTHESIS (新規 1、3 - 双極子性活性種の開発と複素環合成への応用)
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、新規な 1、3 - 双極子発生法の開発とそれらの複素環合成への応用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成っている。

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 1、3 - 双極子発生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、トリアゾロピリジノンをハロゲン化アルキルで四級化することにより、トリアゾロピリジニウムオラート系メソメリックベタインを合成している。また、本ベタインとアセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) とのルイス酸存在下でのシクロ付加で、これまでに例のないベタインの環開裂と複素環の再構築が起こり、ピリドン誘導体が生成することを見出している。すなわち、合成した本ベタインは環状 1、3 - 双極子としてよりも、マスクされたイソシアナートとして機能するという興味深い知見を明らかにしている。

第二章では、ピロロあるいはイミダゾトリアジニウムオラート系メソメリックベタインの簡便な合成手法を確立している。次に、本ベタインがアセチレン系親双極子剤との反応で 1、3 - 双極子として機能し、環拡大付加物が生成することを見出し、ベタインの環骨格を変えることにより反応性が劇的に変化するという興味深い知見を示している。また、分子軌道計算から予測した本ベタインの高い inverse 型反応性を電子過剰系親双極子剤を用いることにより実証している。特に、環骨格にさらにヘテロ原子を導入したイミダゾベタインの場合には、室温で反応を進行させることに成功している。加えて、中間体である三環性ジアゼピノン誘導体の単離及びその熱異性化を行い、本 1、3 - 双極子シクロ付加の反応経路を解明している。

第三章では、光照射で発生したシリレンをカルボニル酸素、特にアルデヒド基の酸素で捕捉することにより、新規なシラカルボニルイリドの効率的な発生法を開発している。また、含ケイ素 1、3 - 双極子とオレフィン、アセチレン、カルボニル化合物などの親双極子剤との分子内および分子間シクロ付加により、一段階で含ケイ素複素環化合物を合成できることも初めて明らかにしている。

総括では、本研究の成果をまとめるとともに、新たに見出した 1、3 - 双極子シクロ付加反応が複素多環化合物の構築に有用であることについて述べている。また、新規な含ケイ素 1、3 - 双極子発生法の確立が、多様な含ケイ素複素環の分子設計に応用できることについても言及している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な1,3-双極子発生法の開発とその複素環合成への応用を目的としたものであり、安定で単離可能な1,3-双極子と全く新しい原子配列をもつ1,3-双極子発生法の開発および、それらを活用した複素環合成に成功している。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) トリアゾロピリジノンを経由したハロゲン化アルキルで四級化することにより、トリアゾロピリジニウムオラート系メソメリックベタインの簡便な合成法を開発している。また、本ベタインとDMADとのシクロ付加反応系中に、触媒量のルイス酸を添加することにより、これまでに例のないベタインの環開裂と複素環の再構築が起こり、ピリドン誘導体が生成することを明らかにしている。
- (2) トリアゾロピリジニウムオラート系メソメリックベタインはその反応形式から環状1,3-双極子としてよりも、マスクされたイソシアナートとして機能するという知見を明らかにしている。
- (3) ピロロあるいはイミダゾトリアジニウムオラート系メソメリックベタインの効率的な合成手法を確立し、本メソメリックベタインがアセチレン系親双極子剤との付加反応で環状1,3-双極子として機能し、環拡大付加物であるトリアゾシノン誘導体が生成することを見出している。
- (4) 半経験的分子軌道計算から予測した本5-6縮環系メソメリックベタインの高いinverse型反応性を、電子過剰系親双極子剤を用いるシクロ付加反応により実証している。
- (5) 反応中間体である三環性ジアゼピノン誘導体の単離及びその熱異性化を行い、本1,3-双極子シクロ付加の反応経路を解明している。
- (6) 光照射で発生したシリレンを低温下、カルボニル酸素、特にアルデヒド基の酸素で捕捉することにより、新規な含ケイ素1,3-双極子であるシラカルボニルイリドの効率的な発生法を開発している。
- (7) シラカルボニルイリドとオレフィン、アセチレン、カルボニル化合物などの親双極子剤との分子内および分子間シクロ付加により、含ケイ素複素環化合物の一段階合成に成功している。

以上のように、本論文は、新たに見出したメソメリックベタインが安定で単離可能な1,3-双極子として機能し、複素多環化合物の構築に有用であること、また、新規な含ケイ素1,3-双極子発生法の確立が、多様な含ケイ素複素環の分子設計に応用できることについて明らかにしており、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、生理活性物質や機能性材料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。