Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | NOVEL SYNTHETIC METHODS OF N-HETEROCYCLES UTILIZING CHLORAMINE-T AS AN N1 SOURCE |
| Author(s) | 鹿野, 大介 |
| Citation | 大阪大学, 2003, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/44223 |
| 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">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

【15】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 鹿　野　大　介（かの　だいすけ） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（工　学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　１７８０２　号 |
| 学位授与年月日 | 平成 15 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第１項該当<br>工学研究科物質化学専攻 |
| 学　位　論　文　名 | NOVEL SYNTHETIC METHODS OF *N*-HETEROCYCLES UTILIZING CHLORAMINE-T AS AN N1 SOURCE<br>（クロラミンＴをN1源とする含窒素複素環化合物の新合成法） |
| 論　文　審　査　委　員 | （主査）<br>教　授　小松　満男<br>（副査）<br>教　授　桑畑　　進　　教　授　甲斐　　泰　　教　授　大島　　巧<br>教　授　野島　正朋　　教　授　城田　靖彦　　教　授　平尾　俊一<br>教　授　新原　晧一　　教　授　田川　精一　　教　授　町田　憲一 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、安価で取り扱い容易な試薬であるクロラミンＴをN1源として利用する、オレフィン類からの含窒素複素環化合物の新規合成法の開発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N1ユニット移動反応によるヘテロ環合成の研究例を示し、その問題点について述べた。さらに本研究の概略についても併せて示した。

第１章では、銀塩存在下、クロラミンＴとモノエン類を反応させることにより、容易に対応するアジリジンが合成できることを見出した。本系では、三重項ナイトレン様の活性種の発生を伴う反応の進行が示唆できた。さらに、1,6-ジエンを基質とした反応では、タンデム環化により、5,5-縮環型の含窒素複素環を一段階で構築できることを示した。

第２章では、γ位にヨード基を有する種々のオレフィンをクロラミンＴと反応させることにより、選択的にピロリジンあるいはアジリジン誘導体を一段階で合成できることを見出した。本法では、溶媒によるクロラミンＴの求核性の違いが生成物の選択性に影響することを明らかにした。また、ピロリジン合成の際には基質のヨウ素官能基が脱離基、N-Cl結合の還元剤、オレフィンの活性化剤、中間体での立体制御を担う環状ヨードニウムイオン、ならびに生成物の官能基として多才な役割を果たすことも示した。

第３章では、クロラミンＴの高い水溶性を活用し、相間移動触媒あるいはシリカゲルを導入することにより、クロラミンＴ-ヨウ素系によるオレフィンのアジリジン化反応を水中での反応へと展開できることを見出した。本反応では、室温という穏和な条件下、有機溶媒を用いることなく種々のオレフィンを容易に対応するアジリジンへと変換できることを明らかにした。また、相間移動触媒を用いた系はスケールを拡大しても充分適用可能であることを見出した。さらに、シリカゲルを用いた水系でのアジリジン化反応では、シリカゲルの表面積や細孔の大きさが反応性に影響を及ぼすことを示した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、クロラミンＴをN1源として利用することにより、オレフィン類を容易に含窒素複素環化合物へと変換できる新手法を見出したことについて述べた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、安価で取り扱い容易な試薬であるクロラミンTをN1源として利用する、オレフィン類からの含窒素複素環化合物の新規合成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)クロラミンTを窒素源としたモノエン類のアジリジン化に銀塩が有効な試薬であることを明らかにし、簡便なアジリジン合成法を確立している。

(2)銀塩とクロラミンTの反応では三重項ナイトレン様の活性種の発生を実験事実から示唆するとともに、1,6-ジエンを基質とすることにより、タンデム環化を経て5,5-縮環型の含窒素複素環骨格を一段階で構築できることも示している。

(3)γ位にヨード基を有する種々のオレフィンをクロラミンTと反応させることにより、ピロリジンあるいはアジリジン誘導体が一段階で合成できることを見出している。さらに、溶媒によるクロラミンTの求核性の違いを利用し、それぞれの化合物を選択的に合成する方法を明らかにしている。

(4)γ-ヨードオレフィンとクロラミンTとの反応によるピロリジン合成の際に、基質のヨウ素官能基が脱離基、N-Cl結合の還元剤、オレフィンの活性化剤、中間体での立体制御を担う環状ヨードニウムイオン、ならびに生成物の官能基として多才な役割を果たすという興味ある反応系であることを見出している。

(5)相間移動触媒あるいはシリカゲルを活用することにより、クロラミンT－ヨウ素系によるオレフィンのアジリジン化を有機溶媒を用いない水中での反応へと展開できることを見出している。さらに、いずれの反応でも、室温という穏和な条件下、種々のオレフィンを容易に対応するアジリジンへと変換可能であることを明らかにし、アジリジンのグリーンな合成系を構築することに成功している。

(6)相間移動触媒を用いた系は反応スケールを拡大しても充分適用可能であることを見出している。その際に、ほとんど有機溶媒を用いない操作により、高純度の目的化合物を単離できることを示し、実用性の高い合成法を確立している。

(7)シリカゲルを用いたクロラミンT－ヨウ素系による水中でのアジリジン化では、実験事実からシリカゲルの表面積や細孔の大きさが反応性に影響を及ぼすことを示し、選択的な合成反応へ展開できることを見出している。

以上のように、本論文は、安価で取り扱い容易なクロラミンTをN1シントンとし、オレフィンから種々の複素環を簡便に構築できることを明らかにしており、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として有用であるアジリジンやピロリジンの新合成法としてだけでなく、今後の合成化学に求められるグリーンな反応系の開発に多大な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。