The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDY ON NOVEL METHODS FOR GENERATION OF AZOMETHINE YLIDES UTILIZING THE CHARACTERISTICS OF SILICON AND ITS APPLICATION TO SOLID-PHASE HETEROCYCLE SYNTHESIS
Author(s)	岡田, 博文
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44232
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

【13】

氏　　名	岡　田　博　文（おかだ ひろふみ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　17800　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 工学研究科物質化学専攻
学　位　論　文　名	STUDY ON NOVEL METHODS FOR GENERATION OF AZOMETHINE YLIDES UTILIZING THE CHARACTERISTICS OF SILICON AND ITS APPLICATION TO SOLID-PHASE HETEROCYCLE SYNTHESIS **（ケイ素の特性を活用する新規なアゾメチンイリド発生法の開発および固相複素環合成への応用に関する研究）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　小松　満男 （副査） 教　授　桑畑　進　　教　授　甲斐　泰　　教　授　大島　巧 教　授　野島　正朋　　教　授　城田　靖彦　　教　授　平尾　俊一 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、ケイ素の特性を活用するα-シリルイミンからのアゾメチンイリドの効率的な発生と固相反応への応用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、これまでに知られているアゾメチンイリドの発生法とシクロ付加反応の研究例を示し、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、α-シリルイミンをフルオロシランで処理することによりアゾメチンイリドが発生することを見い出し、フルオロシランが四級化剤および脱シリル化剤として効率的に機能することを明らかにした。また、イミンを出発物質とした触媒量のポリフルオロシランによるワンポットでのアゾメチンイリドの発生にも成功し、とくに、一般にその発生が困難である、安定化置換基をもたない非安定化アゾメチンイリドが発生できることも明らかにした。

第2章では、第1章で確立した方法論を基に、まず、酸素を介して樹脂に結合させたシリルイミンを基質とし、固相系においてもトリフルオロシラン、または1,2-シラトロピーにより、アゾメチンイリドが発生できることを明らかにした。次に、樹脂との結合にケイ素を用いたシリルイミンを出発物質として、熱反応によるシクロ付加について検討し、切り出しの段階にフッ化物塩を用いることにより、官能基が残らない traceless な反応を達成できることを見い出した。さらに、固相において反応の各段階で置換基に多様性をもたせ、広範な複素環化合物を合成できる可能性を示した。

第3章では、転位するケイ素上に樹脂を結合したα-シリルイミンから、1,2-シラトロピーによりアゾメチンイリドが発生できることを明らかにした。本固相合成でも traceless な反応が実現できただけでなく、生成物と樹脂との結合が反応性の高いケイ素－窒素結合であることを活用することにより、求電子剤との反応で、切り出しと同時に窒素上に官能基を導入できることも示した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、ケイ素の特性を活用したアゾメチンイリドの新規かつ効率的な発生方法を見

い出し、本手法を用いて多様なピロリジン、ピロリン誘導体を合成できる可能性について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ケイ素の特性を活用したアゾメチンイリドの新規な発生法と、固相での複素環化合物の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)ハロゲン化トリメチルシランに比べてルイス酸性度の高いポリフルオロシランを用いてα-シリルイミンを処理することにより、イミノ窒素の四級化および脱シリル化を経てアゾメチンイリドが発生することを明らかにし、1,3-双極子発生に有効な試薬の開発に成功している。

(2)イミンのα-リチオ化に続いて、ポリフルオロシランを用いてシリル化を行うことにより、触媒的にイミンからアゾメチンイリドを発生できることを明らかにしている。本手法は、アルケン、アルキン、イミンなどの親双極子剤にも適用可能であり、種々の複素環化合物が合成できるという有機合成の一般性を提示したことは高く評価できる。

(3)液相反応において確立されたアゾメチンイリドの発生法を固相反応へ巧みに展開し、α-シリルイミンの芳香環と樹脂とを結合させた基質を用いた場合にもフルオロシランの添加、または1,2-シラトロピーによりアゾメチンイリドが発生できることを明らかにしている。この結果は、固相複素環合成の発展に大きく寄与したといえる。

(4)α-シリルイミンのケイ素上に樹脂を担持した基質から 1,2-シラトロピーによりアゾメチンイリドが発生できることを明らかにし、シクロ付加反応後、樹脂との結合に用いた官能基が残らない、traceless な合成に成功している。さらに、種々の求電子剤により樹脂から切り出しを行うことにより、生成物の窒素上に容易に官能基を導入できることを示し、非常にユニークな固相複素環合成法を開拓している。

以上のように、本論文は、ケイ素とヘテロ原子との親和性を活用したα-シリルイミンからの新規なアゾメチンイリドの発生法を示し、含窒素複素環が液相、あるいは固相において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に有用な骨格であるピロリジン、ピロリン、およびピロール誘導体の新合成法として、有機合成化学の分野に大きく貢献するものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。