The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	DEVELOPMENT OF NOVEL METHOD FOR GENERATION OF THIOCARBONYL YLIDES VIA 1,4-SILATROPY AND ITS SYNTHETIC APPLICATION
Author(s)	崔, 鎮日
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44274
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

【106】

氏　　名	崔（チェ）　鎭日（ジンイル）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　17893　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	DEVELOPMENT OF NOVEL METHOD FOR GENERATION OF THIOCARBONYL YLIDES VIA 1,4-SILATROPY AND ITS SYNTHETIC APPLICATION （1,4-シラトロピーによるチオカルボニルイリドの新発生法の開発とその合成化学的応用）
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、シリル基のカルボニル酸素への1,4-転位（1,4-シラトロピー）により、*S*-α-シリルチオエステルから発生するチオカルボニルイリドの合成化学的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、特にこれまでに知られているチオカルボニルイリドの発生法と反応に関する研究例を示し、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-シリルメチルチオールとカルボン酸誘導体から容易に合成可能な *S*-α-シリルチオエステルを、加熱処理のみでエノールシリルエーテルに変換できることを見出した。また、種々の置換基をもつチオエステルについて検討を行い、良好な収率と立体選択性でエノールシリルエーテルを得られた。これらの反応結果から、1,4-シラトロピーによるチオカルボニルイリドの発生を推測し、双極子であるチオカルボニルイリドの分子内環化と脱硫による反応機構を提案した。

第2章では、α-シリルメチルチオールとα,β-不飽和カルボン酸誘導体から合成したチオエステルを加熱処理することにより、ジエノールシリルエーテルと少量のチオフェン誘導体が得られることを見出した。本反応のNMRによる追跡を行うことにより、チオフェン誘導体はジエノールシリルエーテルから生成することを明らかにした。また、種々の置換基をもつチオエステルからジエノールシリルエーテルの合成を行い、本反応が合成化学的に有用であることを示した。

第3章では、チオエステルから発生するチオカルボニルイリドと親双極子とのシクロ付加反応においてもチオフェン誘導体が得られることを見出した。また、用いた親双極子の種類によって、得られる2種類のチオフェン誘導体の比率が変化することを見出した。反応の結果から、チオカルボニルイリドの双極子シクロ付加反応と、チオカルボニルイリドの環化により生成するチイランの環拡大反応の、2つの反応経路が存在することを明らかにした。

総括では、以上の研究結果をまとめ、*S*-α-シリルメチルチオエステルから発生するチオカルボニルイリドを起点と

して、エノールシリルエーテル、シリルジエノールエーテル、チオフェン誘導体を合成する新規な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、*S*-α-シリルメチルチオエステルからの新規なチオカルボニルイリドの発生法の確立と、チオカルボニルイリドの合成化学的応用を目的とした研究をまとめたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)*S*-α-シリルメチルチオールとカルボン酸誘導体から容易に合成することのできる *S*-α-シリルメチルチオエステルを、中性条件下で加熱することにより、高い収率で立体選択的にエノールシリルエーテルが得られることを見出している。また、チオエステルに種々の置換基を導入することにより、反応の一般性を確立している。

(2)種々の置換基を導入したチオエステルの反応性の違いから、本反応の反応機構がチオカルボニルイリドを経るものであり、双極子であるチオカルボニルイリドの分子内環化、脱硫によりエノールシリルエーテルが生成することを明らかにしている。

(3)α,β-不飽和チオエステルを用いた反応では、ジエノールシリルエーテルを合成することに成功している。この際に少量のチオフェン誘導体が得られること、および反応時間を延長することによりチオフェン誘導体のみを得ることが可能であることも見出している。また、いくつかの検証実験により、生成したジエノールシリルエーテルに硫黄原子が反応することによってチオフェン誘導体が得られることを確認し、新規なチオフェン合成反応の開発の可能性を明らかにしている。

(4)双極子であるチオカルボニルイリドと電子過剰な親双極子である1-ジメチルアミノ-1-プロピンとの反応を行い、2種類のチオフェン誘導体を高い収率で得ている。また、電子不足な親双極子であるジメチルアセチレンジカルボキシラートとの反応では、1種類のチオフェン誘導体を選択的に得ることに成功している。

(5)本反応が、チオカルボニルイリドと親双極子の双極子シクロ付加反応と、中間体であるチイランと親双極子の環拡大付加反応によって進行していることを、すべての実験結果、並びにチオカルボニルイリドと親双極子の分子軌道計算から確認している。

以上のように、本論文は、1,4-シラトロピーによるチオカルボニルイリドの簡便かつ全く新規な発生法と、この活性種を利用した優れた合成反応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反応試剤として重要なエノールシリルエーテル、並びに生理活性物質や機能性材料に有用であるチオフェン誘導体の新合成法として、有機合成化学の分野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。