

Title	DEVELOPMENT OF NOVEL SYNTHETIC METHODS OF HETEROCYCLES BY SILA-AND STANNATROPIC STRATEGY
Author(s)	笠野, 晋広
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46958
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

氏名	笠野晋広
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20279 号
学位授与年月日	平成 18 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 SYNTHETIC METHODS OF HETEROCYCLES BY SILA-AND STANNATROPIC STRATEGY (シラーおよびスタナトロピーを利用するヘテロ環化合物の新規合成法の開発)
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 林 高史 教授 今中 信人 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一 教授 田川 精一

論文内容の要旨

本論文は、14 属典型元素とヘテロ原子の親和性を活用し、ケイ素およびスズのヘテロ原子上への転位、すなわちシラーおよびスタナトロピーを利用したヘテロ環化合物の新しい合成法に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論 4 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、これまで知られているイリドの発生法の例を示し、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、1,4-シラトロピーによるアゾメチンイリドの発生法を利用し、*N*-(シリルメチル)ピリドン類を出発基質とすることにより、芳香族化を推進力として一方の炭素にイリド安定化置換基をもたない非安定化ピリジニウムイリドが発生することを見出した。この際、生じたピリジニウムイリドと種々の親双極子剤とのシクロ付加により、高度に縮環した含窒素ヘテロ環化合物を合成できることを明らかにした。

第 2 章では、スズと硫黄の高い親和性を利用することにより、*N*-(スタニルメチル)チオアミドからの 1,4-スタナトロピーによって非安定化アゾメチンイリドが発生し、続く親双極子剤とのシクロ付加によって種々の置換基を有するピロリンおよびピロール誘導体が得られることを見出した。本反応で発生するアゾメチンイリドはニトリルイリド等価体とみなすことができ、通常発生できない非安定化ニトリルイリドの反応で得られる含窒素ヘテロ五員環化合物を、非常に穏和な条件で効率的に合成できることを明らかにした。

第 3 章では、スタナトロピーの手法を活用し、オルト位をスタニルメチル化したチオアニリドを出発物質とすることによりスズが硫黄上に 1,6-転位して 1,5-双極子が発生し、続く分子内環化によってインドール誘導体を合成できることを見出した。また、本手法はオルト位をスタニルメチル化したフェニルイソチオシアナートにも適用可能であり、スタニル基の硫黄上への転位により発生した 1,5-双極子の閉環後にスタニルチオ基を有するインドール誘導体を合成することに成功した。また、得られたスズ官能基は容易に化学変換でき、官能性インドール類が合成できることを明らかにした。

第4章では、1,4-シラトロピーによるチオカルボニリドの発生の研究において得られた知見から、ジエノールシリルエーテルと硫黄の反応によってシロキシチオフエン誘導体が合成できることを見出した。本反応は末端が無置換のジエノールシリルエーテルからアルキル基、アリール基を有するものまで様々なジエノールシリルエーテルに対して適用可能であり、多様なシロキシチオフエンを合成することに成功した。また、MS4Aを添加することによって反応効率が大幅に向上することを明らかにし、さらに、反応副生成物として環状ポリスルフィド化合物を単離し、環状ポリスルフィド化合物を経由して、硫化水素の脱離を伴いチオフエン誘導体へと至る本反応の経路を提示することができた。

総括では、以上の研究結果をまとめ、ケイ素およびスズの特性を利用し、シラーおよびスタナトロピーを活用することによって新規な双極子発生法を開発し、それを基盤としたヘテロ五員環化合物の効率的な合成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、スズおよびケイ素とヘテロ原子の親和性を活用したシラーおよびスタナトロピーを基盤としたヘテロ環化合物の新しい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) N上にシリルメチル基を有するピリドン類縁体を出発基質とすることにより、1,4-シラトロピーによる芳香族化を推進力として一方の炭素にイリドを安定化する置換基をもたない非安定化ピリジニウムイリドが発生することを見出し、種々の親双極子剤とのシクロ付加により含窒素ヘテロ多環化合物を合成できることを明らかにしている。
- (2) N(スタニルメチル)チオアミドから、スズと硫黄の高い親和性を利用した1,4-スタナトロピーにより非安定化アゾメチンイリドが発生し、続く親双極子剤とのシクロ付加によってピロリンおよびピロール誘導体が得られることを見出し、ここで発生するアゾメチンイリドはニトリルイリド等価体とみなすことができ、通常発生困難な非安定化ニトリルイリドの反応で得られる含窒素五員環化合物を、非常に穏和な条件で効率的に合成できることを明らかにしている。
- (3) オルト位をスタニルメチル化したチオアニリドの1,6-スタナトロピーにより1,5-双極子が発生し、続く電子環状反応を経てインドール誘導体を合成できることを見出し、また、オルト位をスタニルメチル化したフェニルイソチオシアナートから、1,6-スタナトロピーにより発生した1,5-双極子の分子内環化によって含硫黄官能基(S-Sn結合)を有するインドール誘導体の合成に成功している。また、このS-Sn結合をもつインドール誘導体は容易に化学変換でき、官能性インドール類が合成できることを明らかにしている。
- (4) 1,4-シラトロピーによるチオカルボニリドの発生の研究で得られた知見から、ジエノールシリルエーテルと硫黄の反応によってシロキシチオフエン誘導体が合成できることを見出し、また、MS4Aの添加の結果、反応効率が大幅に向上することを明らかにし、様々な置換基を有するジエノールシリルエーテルの反応により、多様なシロキシチオフエンの合成に成功している。さらに、反応副生成物として環状ポリスルフィド化合物を単離することにより、ジエノールシリルエーテルと硫黄から環状ポリスルフィドを経由してチオフエンに至る反応経路についても示している。

以上のように、本論文は、ケイ素およびスズの特性を利用し、シラーおよびスタナトロピーを活用することによって新規な双極子発生法を開発し、それを基盤としたヘテロ五員環化合物の効率的な合成法を明らかにしており、高く評価できる。また、本研究で得られた知見は、生理活性物質などの基本骨格として重要であるヘテロ五員環化合物の合成法として、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。