



Title	Studies on Synthesis of Heterocyclic Compounds Promoted by Inorganic Porous Solids
Author(s)	三原, 正稔
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46959
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	三原正稔
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20561 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 2 項該当
学位論文名	Studies on Synthesis of Heterocyclic Compounds Promoted by Inorganic Porous Solids (無機多孔体を促進剤とする複素環化合物の合成に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小松 満男 (副査) 教授 平尾 俊一 教授 神戸 宣明 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 田川 精一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本研究は、温和な条件下で無機多孔体を利用することにより、容易に入手可能な原料から一段階で種々の複素環化合物を効率良く合成することを目指し実地されたものである。

硫黄導入ブロックを利用する効率的な含硫黄 6 員環化合物の合成法の開発では、シリカゲルを促進剤として用いることにより、 β, β' -ジクロロスルフィドと水からオキサチアン誘導体を高収率で得ることに成功した。本反応は、反応促進剤であるシリカゲル中の水を求核剤として進行するが、その際、系中で塩化水素が発生し、それを捕捉したシリカゲルが酸性促進剤として再度作用することにより、効率的な閉環反応が可能になることを明らかにした。

さらに、乾燥した無機多孔体存在下、硫化水素やアミンを共存させて反応することにより、 β, β' -ジクロロスルフィドからそれぞれ対応するジチアン誘導体やテトラヒドロチアジン誘導体を効率良く合成できることを見出した。特に、ジチアン誘導体の合成では、シリカゲルの代わりにモンモリロナイト K10 を用いることにより、オリゴマーの副生を抑制することができ、テトラヒドロチアジン誘導体の合成では、シリカゲルを促進剤として用いることにより、従来法では困難であった *N*-アリーール誘導体を直接合成することを可能にした。

環境に優しい反応を指向した含酸素環状化合物の合成法の開発では、アルミナを促進剤や加熱媒体として用いることにより、無溶媒下でジハロゲン化合物を環状エーテルへ効率良く変換することに成功した。その際、マイクロ波加熱を併用することにより、迅速な反応が達成できた。

効率的な含窒素 3 員環化合物の合成法の開発では、まず $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ がクロロホルムからのジクロロカルベン発生において有用な塩基であることを明らかにし、次いで本カルベン発生法をイミンのジクロロアジリジン化へ適用することにより、2,2-ジクロロアジリジンを良好な収率で合成できることを見出した。

以上のように、無機多孔体を活用することにより、温和な条件下で種々の複素環化合物を合成できることを明らかにした。無機多孔体を酸性あるいは塩基性の促進剤や媒体として巧みに利用するこれらの反応は、複素環骨格の効率的な構築、原料の使用量の削減、副生物の抑制、基質適用範囲の拡張、廃水量の抑制、無機多孔体の簡便な回収および再利用、無溶媒下での迅速な合成などの特徴を有し、工業的に有用だけでなく環境問題にも対応し得る有力な手段である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、広い表面積を有する無機多孔体を利用することにより、複素環化合物を温和な条件下で効率良く簡便に合成すること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) シリカゲルを促進剤として用いることにより、 β, β' -ジクロロスルフィドと水からオキサチアン誘導体が定量的に得られることを見出している。本反応はジオール中間体を経て進行するが、まずシリカゲルが求核置換反応の促進剤として作用し、次いで塩化水素を捕捉したシリカゲルが酸性促進剤として再度作用することを解明している。
- (2) β, β' -ジクロロスルフィドと硫化水素との反応をモンモリロナイト K10 存在下で行うことにより、ジチアン誘導体が良好な収率で得られることを見出している。シリカゲルの代わりにモンモリロナイト K10 を用いることにより、オリゴマーの副生を抑制し、環化反応を効率良く行えることを明らかにしている。
- (3) シリカゲルを促進剤として利用することにより、 β, β' -ジクロロスルフィドと芳香族アミンから *N*-アリアルチアジン誘導体を一段階で合成できる手法を開発している。本反応ではシリカゲルの再利用にも成功している。
- (4) アルミナを促進剤として活用することにより、有機溶媒を使用することなくジハロゲン化合物から環状エーテルへ効率良く変換できることを見出している。その際、マイクロ波加熱を併用することにより、迅速な反応が可能になることを明らかにしている。
- (5) KF・アルミナが、クロロホルムからのジクロロカルベン発生において有効な塩基であることを明らかにし、本ジクロロカルベン発生法がイミンのジクロロアジリジン化へ適用できることを見出している。KF・アルミナによるジクロロアジリジン誘導体の合成法は、水を添加するだけで最適な反応条件へ調整でき、しかもクロロホルムの使用量を大幅に削減できることを解明している。

以上のように、本論文は、無機多孔体を酸性や塩基性の促進剤および担体として巧みに利用することにより、温和な条件下で種々の複素環化合物を効率良く合成できる興味深い方法論を提示しており、高く評価できる。また本研究で得られた知見は、学術的にも工業的にも重要な新規合成法を開発するための基盤研究として重要である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。