

Title	DEVELOPMENT OF NOVEL SYNTHETIC METHODS OF HETEROCYCLES UTILIZING HETEROATOM-IODINE BOND
Author(s)	守能, 祥信
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48548
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	もり の よし のぶ 守 能 祥 信
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 4 8 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 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 UTILIZING HETEROATOM-IODINE BOND (ヘテロ原子-ヨウ素結合を活用するヘテロ環化合物の新合成法の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 大島 巧 (副査) 教授 桑畑 進 教授 甲斐 泰 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、ヘテロ原子-ヨウ素結合の特性を活用し、オレフィンに対してヨードニウムイオン源として作用させることによる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た。即ち、ヘテロ環化合物の有用性ならびに一般的合成法について概略し、それらの合成の方法論の一つとして、環状ヨードニウムイオンを経由するヘテロ環化合物の構築法について言及した。また、これまでに知られているヨードニウムイオン発生試薬の問題点について述べ、本研究の戦略と概略についても併せて示した。

第 1 章では、クロラミン T とヨウ素の組み合わせから発生する活性種をヨードニウムイオン源として利用することにより、アルケニルアミドの立体選択的環化が進行し、種々のヘテロ環化合物を合成できることを見出した。さらに、本反応経路の考察、実験から窒素-ヨウ素結合を有する二種類の活性種が本系のヨードニウムイオン源として関与していることを解明した。従って、本反応はヨウ素分子の二つのヨウ素原子を活用できる効率的な反応であることを明らかにした。

第 2 章では、第 1 章のクロラミン T/ヨウ素系における効率性の問題点を改善するために、酸素-ヨウ素結合を有する次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルに着目し、アルケニルスルホンアミドを出発原料として 3 から 6 員環の含窒素ヘテロ環化合物が効率的かつ立体選択的に合成できることを見出した。さらにカルボニル基あるいはチオカルボニル基を有するアルケニルアミドからは、窒素および酸素、あるいは窒素および硫黄を含むヘテロ環化合物が得られることが判明した。

第 3 章では、アルケニルアミドの環化に優れた能力を示した次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを分子間反応へと活用し、入手容易なオレフィンとスルホンアミドからアジリジンを一段階で合成できることを見出した。また、本手法は様々な置換基を有するオレフィンのアジリジン化だけでなく、窒素との結合を容易に切断できる *o*-ノシル基や 2-トリメチルシリルエタンスルホン基を窒素上にもつアジリジンの合成に展開できた。このことから本法は重金属を用い

ることなく、簡便に多様なアジリジン誘導体を合成できる手法であることを提示した。

第4章では、第3章で見出した次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルの分子間の酸化的環化に対する能力を利用し、オレフィンとカルボン酸アミドから一段階でオキサゾリンが合成できることを見出した。本反応に用いるカルボン酸アミドとして、脂肪族、芳香族のいずれのアミドも適用することができ、良好な収率でオキサゾリンを与えることを明らかにした。また、本反応は様々なオレフィンのオキサゾリン化にも利用できることが判った。本反応は従来のオキサゾリン合成法に比べ、非常に入手容易な原料を用いることができるだけでなく、簡便な操作でオキサゾリンが合成でき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、ヘテロ原子-ヨウ素結合を有するヨードニウムイオン源の特性を利用して、官能基に対する選択性を制御することにより、ヘテロ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、ヘテロ原子とヨウ素の結合を活用した環状ヨードニウムイオンを経由する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)クロラミン T とヨウ素から発生する窒素-ヨウ素結合を有する活性種を利用して、出発原料である *N*-アルケニルアミドの窒素をヨウ素化し、環状ヨードニウムイオンを経由するヘテロ環化合物の新しい合成法を見出している。さらに、本系の反応経路について考察し、二種類のヨードニウムイオン源が作用して効率的に環化が進行していることを示している。

(2)酸素-ヨウ素結合をもつ次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルをヨウ素源とすることにより、*N*-ヨード *N*-アルケニルアミドを上記(1)の方法よりさらに効率的に発生できることを明らかにし、ヘテロ環化合物の収率の向上ならびに多様性の拡張に成功している。

(3)ヨードニウムイオン源として次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを用いることにより、オレフィンとスルホンアミドから直接的なアジリジン合成法を開発している。本反応は金属を用いることなく、入手容易なオレフィンとスルホンアミドからアジリジンを合成する新しい簡便なアジリジンの合成法である。

(4)上記(3)の次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルによるアジリジンの合成は、基質として様々なオレフィンおよびスルホンアミドに適用でき、また、環状ヨードニウムイオンを経由するために、完全な立体選択性および立体特異性が発現することを見出している。

(5)次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルを用いて、カルボン酸アミドとオレフィンの反応を行うことにより、オキサゾリンが合成できることを明らかにしている。本反応は入手容易なカルボン酸アミドとオレフィンから一段階でオキサゾリンを合成した初めての例として評価できる。

(6)開拓したヨードニウムイオン源の能力を評価するために、汎用性のヨードニウムイオン源による比較実験を検討し、本ヘテロ環合成法における鍵段階であるアミド窒素のヨウ素化において、次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチルが特に優れた試剤であることを証明している。

以上のように、本論文はヘテロ原子と結合したヨウ素原子の特性を利用し、求核種の活性化およびヨードニウムイオンの発生を制御することによって、ヘテロ環化合物の新規な合成法を開発しており、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環化合物の合成法として、有機合成化学の分野に多に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。