

Title	Development of Synthetic Methods for Cyclic Compounds Containing Nitro Group Using $\beta$ -Formyl- $\beta$ -nitroenamine Synthons
Author(s)	中池, 由美
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/49605">https://hdl.handle.net/11094/49605</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【114】

氏名	中池由美
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第23005号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Development of Synthetic Methods for Cyclic Compounds Containing Nitro Group Using $\beta$ -Formyl- $\beta$ -nitroenamine Synthons (ホルミルニトロエナミンをシントンとする環状ニトロ化合物の合成法の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 戸部 義人 (副査) 教授 宮坂 博 教授 北岡 良雄 教授 直田 健

## 論文内容の要旨

ニトロ化合物は、古くから染料の原料として、また最近では光学材料として幅広く用いられているが、ニトロ基の電子的効果が効果的に作用する新しい不飽和環状化合物の合成は、さらに新規な機能性化合物創出の観点から重要な意味をもつ。

環状ニトロ化合物を合成する方法には、硝酸やニトロニウム塩を用いて環状骨格にニトロ基を導入する方法と、ニトロ基を有するシントンを組み込むことにより環骨格を構築する二つの相補的な方法がある。申請者は、これまで合成化学的にほとんど用いられていない $\beta$ 位にホルミル基が置換したニトロエナミン(ホルミルニトロエナミン)を安全かつ簡便に取り扱えるシントンとして位置づけ、後者のシントン組み込み法を用いた環状ニトロ化合物の新規な合成法の開発に関する研究を行なった。すなわち、ホルミルニトロエナミンがアミノ基とエナミンの $\beta$ 位炭素に求核部位を、ホルミル基とエナミンの $\alpha$ 位炭素に求電子部位を併せ持つ電子的特徴を利用し、これらの内の二カ所に、相対する反応部位を有する反応剤を作用させることにより、ニトロ基を有する環骨格を構築する手法の開発を行なった。

まず、ホルミルニトロエナミンに対して二カ所に求核部位を有するケトン類を作用させた場合には、4-ニトロフェノール誘導体が得られ、求核部位と求電子部位を併せもつマロン酸誘導体やアセトニト

リル誘導体を作用させた場合には、ニトロピリドンやアミノニトロピリジン誘導体が合成できることを明らかにした。また、ホルミルニトロエナミン同士の自己縮合反応の検討を行なったところ、活性化剤として用いる酸を変えることにより、トリアザピシクロ[3.3.1]ノナジエンとジニトロジヒドロピリジンという異なったヘテロ環骨格を構築できることを見出した。さらに合成したジヒドロピリジンが分子内にドナー・アクセプター性を有する特徴に着目し、その吸収スペクトルや理論計算、およびX線構造解析により、構造的、電子的特徴を調べたところ、強力な電子供与基であるジメチルアニリノ基をジヒドロピリジン環の4位に導入した場合に、二つのクロモフォアが $sp^2$ 炭素で隔たれているにも拘らず、分子内電荷移動が起こることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

環状ニトロ化合物は機能性物質にしばしば見られる骨格である。その合成法として、二つの相補的な方法がある。すなわち、環状化合物をニトロ化してニトロ基を導入する方法と、ニトロ基をもつシントンを組込んで環を構築する方法である。本論文では、合成化学的にこれまでほとんど用いられていない $\beta$ -ホルミル- $\beta$ -ニトロエナミン（ニトロエナミン）を新規なシントンとして位置づけ、その反応点に相補的な性質を有する反応剤を作用させることにより、環状ニトロ化合物の新たな合成法を開発している。また、合成した化合物のうち、1,4-ジヒドロピリジンに着目して、その電子的および構造的特徴について調べている。

第1章では、ニトロ化合物の化学的背景について、機能性材料やそれらの合成中間体としての利用の観点から述べている。さらに、ニトロ化合物の一般的な合成法について記している。

第2章では、炭素求核部位を二カ所に有するケトンを作用させることにより、ニトロエナミンをC3ユニットとして組み込み、4-ニトロフェノール誘導体の簡便な合成法を開発を行なった。

第3章では、求核部位と求電子部位を併せもつマロン酸誘導体ならびにアセトニトリル誘導体をニトロエナミンに対して反応させることにより、ニトロエナミンをC3N1ユニットとして組込んだ、ニトロピリドンならびにニトロピリジンにそれぞれ誘導できることを報告している。また、反応剤の適応範囲の拡張についても検討を行ない、異なった官能基を導入することにも成功している。

第4章では、酸性条件下でニトロエナミンを自己縮合反応させることにより、窒素架橋したジニトロピシクロ[3.3.1]ノナジエンと4位に置換基を有する1,4-ジヒドロジニトロピリジンの骨格を構築している。さらに、得られたジヒドロピリジンの電子的および構造的特徴について調べた。その結果、強力な電子供与性基を有するアリール基が置換したジヒドロピリジンでは、 $sp^2$ 炭素によってクロモフォア間の共役が隔たれているにも拘らず、アリール基からジヒドロピリジン環への弱い分子内電荷移動が生じていることを確認している。

第5章では、ニトロ基を有するアセトンジカルボン酸ジエチルをアシル化剤として使い、アミンなどの求核試薬を作用させることにより、非対称マロン酸誘導体の合成法を開発している。

本研究で開発した合成法は、いずれも穏和な条件下で簡便に用いることができ、合成化学的に有用である。これらの結果は、環状ニトロ化合物の合成化学の発展に貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。