



Title	1,2,3-トリアゾールの機能化を基盤とするキラルな新規スピロ型有機塩およびヘリセン類の開発研究
Author(s)	吉田, 泰志
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52314
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (吉田 泰志)

論文題名 1,2,3-トリアゾールの機能化を基盤とするキラルな新規スピロ型有機塩およびヘリセン類の開発研究

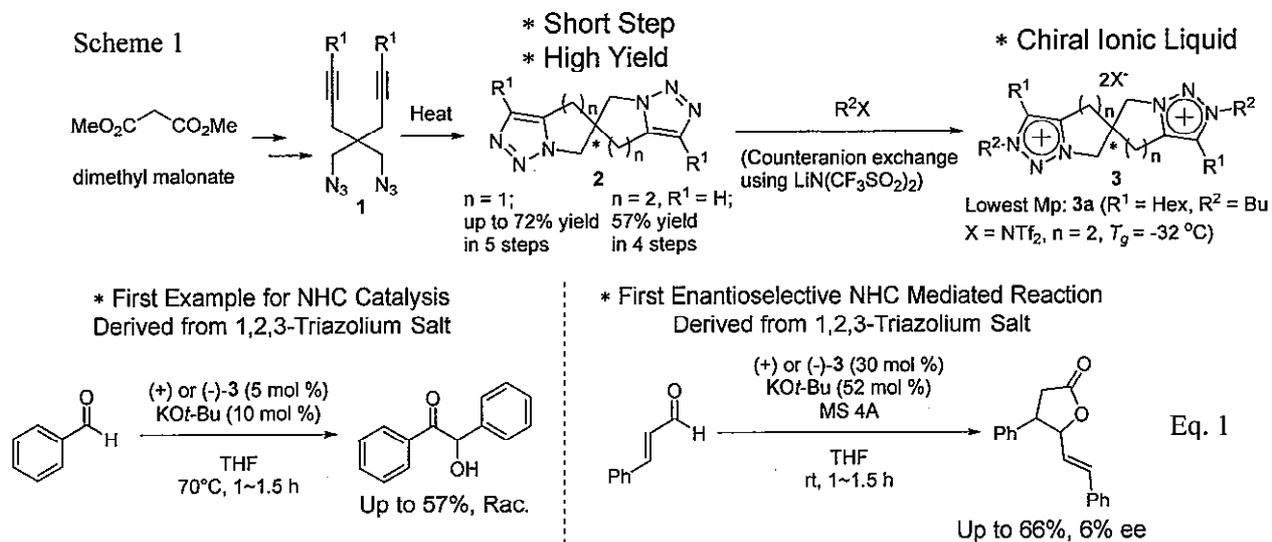
論文内容の要旨

キラルスピロ化合物は、その剛直な骨格に由来する特異な不斉環境を構築することができるため、これまでに有機分子触媒や金属配位子、イオン性液体などへと応用されている。しかしながらスピロ骨格の構築は比較的煩雑であることが問題点であり、そのため軸不斉を有するBINAPやBINOLなどと比べて応用例は少ない。また、キラルヘリセン化合物は、複数の芳香環が一辺を共有しながらそれぞれのオルト位で縮環したらせん状の化合物で、高い旋光度、大きなCD値、特異な不斉環境を構築できることなどの特徴を有する。近年キラルヘリセンの応用も検討されており、これまでに金属配位子や有機分子触媒などへと応用されているものの、そのエナンチオ選択的合成法は限られていた。

ところで、1,2,3-トリアゾールはアジドとアルキンの[3+2]環化付加反応であるHuisgen反応により、高収率かつ高選択的に構築可能な部位である為、これまでに様々な用途で応用されてきた。しかしながらその主な用途は、分子と分子をつなぐリンカーとしてであり、1,2,3-トリアゾール部位を活性部位として応用した例は限られていた。今回、キラルスピロ及びヘリセン骨格を有する1,2,3-トリアゾール化合物の合成と、その不斉反応への適用について研究を行った。

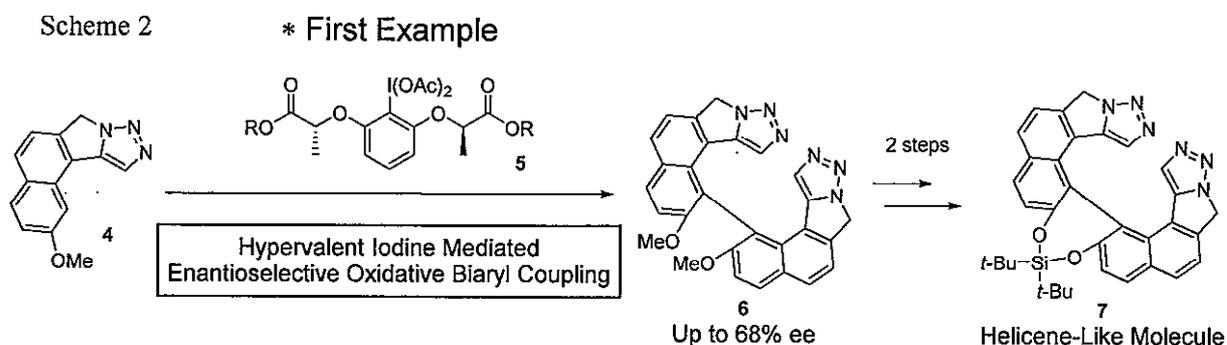
第一部 新規光学活性スピロ型ビス1,2,3-トリアゾリウム塩の開発とイオン性液体、有機分子触媒への応用

今回、スピロ化合物の容易な合成法として分子内に2つずつアジド基とアルキン部位を有する**1**を基質とする、分子内ダブルHuisgen反応を鍵工程として、スピロビス(1,2,3-トリアゾール)**2**の高効率合成法の開発を行った(Scheme 1)²⁾。ジアジド**1**は安価なマロン酸ジメチルから容易に誘導することができ、**1**のHuisgen反応をトルエン中加熱条件下で行うと、目的物スピロビス(1,2,3-トリアゾール)**2**が容易に合成できた。様々な置換基を有する**2**も同様の方法で合成することができ、マロン酸ジメチルから5段階で最高72%収率にて**2**を得た。**2**のN-アルキル化をハロゲン化アルキルで行い、対応するスピロ1,2,3-トリアゾリウム塩の合成を行った。得られた塩のカウンターアニオン交換をLiN(CF₃SO₂)₂を用いると、生成物が室温以下の融点を有するイオン性液体として機能することがわかった。本塩は塩基で処理することでNHC(含窒素複素環カルベン)を生成し、それをベンゾイン縮合反応等に用いた結果、触媒として働くことや不斉導入が可能であることを初めて見出した(Eq. 1)。



第二部 新規光学活性ヘリセン型ビス1,2,3-トリアゾリウム塩の開発

今回新たに開発した、キラル超原子価ヨウ素試薬を用いる立体選択的ビアリールカップリング反応を鍵とするビス(1,2,3-トリアゾール)ユニットを有するヘリセンの合成を行った。基質4を2,7-ジヒドロキシナフタレンから合成し、4のキラル超原子価ヨウ素試薬5によるカップリング反応を行うと、対応するビアリール6が最高68% eeで得られることを見出した。またその後の変換により、ヘリセン様化合物7の合成を達成した。なお、本ビアリールカップリング反応は超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的な反応として初めての例である。



References:

- 1) Bajracharya, G. B.; Arai, M. A.; Koranne, P. S.; Suzuki, T.; Takizawa, S.; Sasai, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 285-302.
- 2) Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6877-6879; Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 843-851.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (吉 田 泰 志)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 笹井 宏明
	副 査 教 授 梶原 康宏
	副 査 教 授 中谷 和彦
	副 査 准教授 滝澤 忍
論文審査の結果の要旨	
<p>本論文の著者は、光学活性スピロ型ビス 1,2,3-トリアゾリウム塩の合成とイオン性液体や有機分子触媒への応用研究ならびに、ビアリール誘導体のカップリング反応を利用するヘリセン様化合物の合成について検討した。</p> <p>キラルスピロ化合物は、その剛直な骨格に由来する特異な不斉環境を構築することができるため、これまでに有機分子触媒や金属配位子、イオン性液体などへと応用されている。しかしながらスピロ骨格の構築は比較的煩雑であることが問題点であり、そのため軸性キラリティーを有する BINAP や BINOL などの合成に比べて応用例は少なかった。また、らせん構造を持つヘリセン化合物は、特異な不斉環境を構築できることなどの特徴を有し、これまでに金属配位子や有機分子触媒などへと応用されているものの、そのエナンチオ選択的合成法は限られていた。</p> <p>以上のような背景下、本論文の著者は、1,2,3-トリアゾールの効率的合成法である Huisgen 反応に着目し、まず、Huisgen 反応を利用して短工程かつ高収率でスピロ型ビス 1,2,3-トリアゾール誘導体を合成することに成功した。得られた 1,2,3-トリアゾール誘導体の <i>N</i>-アルキル化をハロゲン化アルキルで行い、対応するスピロ 1,2,3-トリアゾリウム塩の合成にも成功している。得られたトリアゾリウム塩のカウンターアニオン交換を $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いて行くと、生成物が室温以下の融点を有するイオン性液体として機能することを見いだしている。このトリアゾリウム塩は塩基条件下に処理することで NHC (含窒素複素環カルベン) を生成し、それをベンゾイン縮合反応等に用いた結果、触媒として働くことや不斉導入が可能であることを初めて見いだした。</p> <p>一方、本論文の著者は、キラル超原子価ヨウ素試薬を用いる立体選択的ビアリールカップリング反応を鍵とするビス(1,2,3-トリアゾール)ユニットを有するヘリセンの合成にも成功している。2,7-ジヒドロキシナフタレンから合成できる四環式芳香族誘導体のキラル超原子価ヨウ素試薬によるカップリング反応を行うと、対応するカップリング体が最高 83%, 68% ee で得られることを見いだした。またその後の変換により、ヘリセン様化合物の合成を達成した。なお、本反応は超原子価ヨウ素試薬を用いるエナンチオ選択的ビアリールカップリング反応として初めての例である。以上のスピロ化合物ならびにヘリセン様化合物の合成法の確立は、独創性が高く、今後幅広い展開が可能な優れた成果である。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。</p>	

