

Title	Synthesis of Nitrogen-Containing Compounds from Terminal Alkynes and Sulfonyl Azides via N-Sulfonyl-1,2,3-triazoles(Abstract_要旨)
Author(s)	Funakoshi, Yuuta
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-09-25
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k20713
Right	許諾条件により本文は2018-04-01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

(続紙1)

京都大学	博士(工学)	氏名	船越雄太
論文題目	Synthesis of Nitrogen-Containing Compounds from Terminal Alkynes and Sulfonyl Azides via <i>N</i> -Sulfonyl-1,2,3-triazoles (<i>N</i> -スルホニル-1,2,3-トリアゾールを経由する末端アルキンとスルホニルアジドからの含窒素化合物の合成法)		
<p>トリアゾールは末端アルキンとアジドから簡便に合成できる。電子求引性基を持つトリアゾールは、異性化によって α-イミノジアゾ種を平衡的に生じる。これを遷移金属錯体で捕捉して得られる α-イミノメタルカルベン種は、求核性を有する様々な有機化合物と反応する。カルベン炭素に隣接するイミノ基を反応に関与させれば、様々な有機化合物に窒素原子を効率的に導入することができる。本論文では、α-イミノロジウムカルベン種を活性中間体として利用して、種々の含窒素化合物を効率的に合成する手法について述べている。序章で本論文の背景および成果の要旨について述べた後に、本章にて検討結果を論じている。各章の概要を以下に示す。</p> <p>第1章では、転位反応を鍵過程とするエナミノン類の合成について論じている。エナミノン類は、種々のアミンとの縮合反応によって含窒素複素環化合物へと変換できる有用な合成中間体である。筆者はプロパルギルアルコールとアジドから容易に合成できる 1-(4-トリアゾリル)アルコールのクロロホルム溶液をロジウム触媒の存在下で加熱すると、エナミノン類が良好な収率で得られることを見出した。この反応は、(1)トリアゾールから α-イミノジアゾ化合物への環鎖互変異性化、(2)ロジウム触媒による α-イミノジアゾ化合物からの窒素分子の脱離および α-イミノロジウムカルベン種の生成、(3)セミピナコール型の転位反応を経て進行している。本反応は 4-トリアゾリル基を持つ環状アルコールにも適用でき、一炭素増炭した環を持つエナミノン類が良好な収率で得られた。また、プロパルギルアルコールとアジドからエナミノン類をワンポットで合成することも出来た。</p> <p>第2章では、ロジウム触媒によるトリアゾールとジアルキルホルムアミド類からのエナミノン類の合成について論じている。ロジウム触媒の存在下、1-スルホニルトリアゾールと DMF のクロロホルム溶液を加熱すると、2-アミノエナミノン類が良好な収率で得られた。この反応は、(1)トリアゾールから α-イミノジアゾ化合物への環鎖互変異性化、(2)ロジウム触媒による α-イミノジアゾ化合物からの窒素分子の脱離および α-イミノロジウムカルベン種の生成、(3)α-イミノロジウムカルベン種とホルムアミドとの [3+2]付加環化、(4)オキサゾリン環の開裂を経て進行していると考えられる。</p> <p>第3章では、α-イミノロジウムカルベン種とベンゼン環の分子内 [3+2]付加環化反応による三環性ジヒドロインドール類の合成について論じている。三環性インドール骨格は、天然物や合成医薬品に幅広く存在する重要な骨格である。申請者は、3-フェニルプロピル基を持</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	船越雄太
------	--------	----	------

つとリアゾールをロジウム触媒の存在下で加熱すると、インドールの3,4-位に6員環が縮環した三環性のジヒドロインドールが高収率で生成することを見出した。さらに、二酸化マンガンを作用させて酸化的芳香族化を行うことにより三環性インドール骨格を得ている。また対応するアルキンとアジドからのトリアゾール環形成、分子内ベンゼン環との[3+2]付加環化反応、二酸化マンガンによる酸化的芳香族化を全てワンポットで行っている。本反応を用いて、麦角アルカロイドの合成中間体として利用される Uhle ケトン を合成した。

第4章では、チオノエステルを用いたチアゾール類の合成について論じている。チアゾール類は有機エレクトロニクス材料として盛んに応用研究がなされている重要な骨格である。申請者は、硫黄原子がもつ高い求核力に着目し、エステルのカルボニル酸素が硫黄に置換したチオノエステルと α -イミノロジウムカルベン種の反応について検討した。その結果、 α -イミノロジウムカルベン種とチオノエステルのチオカルボニル部位が[3+2]付加環化し、4-チアゾリン誘導体が収率よく生成することを見出した。さらに得られた4-チアゾリン誘導体を酸性条件に付し、チアゾール誘導体へと高効率で変換した。この変換を利用し、 α -イミノロジウムカルベン種をチオノエステルに作用させた後に、反応混合物を酸性のシリカゲルに付着させ、再抽出する操作により多様なチアゾール類を合成した。対応するアルキンとアジドからのトリアゾール形成、チオノエステルとの[3+2]付加環化反応、酸性条件下での芳香族化はワンポットで行っている。また、本反応を用いてチアゾール環を含む芳香族オリゴマーの合成へと展開した。

第5章では、チオエステルを用いた含硫黄中員環ラクタム合成について論じている。含硫黄中員環ラクタム骨格は降圧剤として使用されているテモカプリルなどの医薬品にみられる重要な構造である。第4章で用いたチオノエステルに代えて、エステルのアルコキシ酸素が硫黄で置換されたチオエステルを求核剤として用いると、 α -イミノロジウムカルベン種の炭素-硫黄結合に対する1,3-挿入反応が進行し、 β -スルファニルエナミドが高収率で得られた。本反応は環状構造を有するチオラクタムにも適用でき、同様に1,3-挿入反応が進行して対応する含硫黄中員環ラクタムが高収率で得られた。対応するアルキンとアジドからから出発してトリアゾール環を調製し、続いて本反応をワンポットで行うことにも成功している。

第6章では、 α -イミノロジウムカルベン種と2-シロキシフランの反応による6-イミノヘキサジエンカルボン酸シリルおよびジヒドロピリジン-2-カルボン酸シリルの合成について論じている。検討の結果、嵩高いロジウム触媒の存在下、2-シロキシフランと1-スルホニルトリアゾールを反応させると、ヘキサジエンイミンが優先的に得られることが分かった。また、単離後のヘキサジエンイミンをピリジン存在下で

京都大学	博士（工学）	氏名	船越雄太
<p data-bbox="177 259 1406 421">加熱すると、オレフィンの <i>E/Z</i> 異性化、6π-電子環状反応を経て、ジヒドロピリジンへと変換できた。そこで、トリアゾールとシロキシフランの反応後、ピリジンを加え再加熱することでジヒドロピリジンを選択的に得ている。</p>			

(論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨)

本論文は、*N*-スルホニル-1,2,3-トリアゾールを経由する末端アルキンとスルホニルアジドからの含窒素化合物の合成法についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

第 1 章 ロジウム触媒による 1-(4-トリアゾリル)アルコールの転位反応を用いたエナミノン誘導体の合成法を見出した。環状の 1-(4-トリアゾリル)アルコールでは環拡大反応が進行し、一炭素増炭した環を持つエナミノン骨格を与えた。

第 2 章 ロジウム触媒によるトリアゾールとジアルキルホルムアミドの反応を用いた α -アミノエナミノン誘導体の合成法を見出した。生成物は縮合反応によって様々な含窒素化合物へと変換できた。

第 3 章 ロジウム触媒によるトリアゾールとベンゼン環の脱芳香族化を伴う分子内 [3+2] 付加環化反応を用いた 3,4 位縮環ジヒドロインドール骨格の合成法を見出した。本反応を Uhle ケトン合成に応用し、麦角アルカロイドを形式合成した。

第 4 章 ロジウム触媒によるトリアゾールとチオノエステルの反応を用いたチアゾール誘導体の合成法を見出した。この反応を基盤としてチアゾール環を含む芳香族オリゴマーを合成した。

第 5 章 トリアゾールにロジウム触媒が作用し生成する α -イミノロジウムカルベン種が、チオエステルの炭素-硫黄間に挿入することを見出し、含硫黄中員環ラクタムの合成へと応用した。

第 6 章 嵩高いロジウム触媒によるトリアゾールと 2-シロキシフランの反応で、ペンタジエンイミンが選択的に得られることを見出した。また、ペンタジエンイミンをピリジン存在下で加熱することで、オレフィンの *E/Z* 異性化、 6π -電子環状反応が連続して起こることを見出し、トリアゾールと 2-シロキシフランから 1,2-ジヒドロピリジンを選択的に合成することに成功した。

以上、本論文は、*N*-スルホニル-1,2,3-トリアゾールを経由する末端アルキンとスルホニルアジドからの含窒素化合物の合成法に関する研究結果について述べたものである。 α -イミノロジウムカルベン種が様々な有機化合物に窒素原子を効率的に導入する活性中間体として働くことを示しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 8 月 30 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降

