

様式7

論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 218 号	氏 名	刘 慧君
学位論文題目	Synthesis of Novel Polysubstituted 1,1'-Linked Bipyrrroles via the Double 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction (二重1,3-双極付加環化反応による新規多置換1,1'-ビピロール類の合成)		
<p>内容要旨</p> <p>Bipyrrroles and its derivatives are structural units in many natural products and pharmaceuticals, key intermediates for the synthesis of a variety of biologically active molecules and functional materials.</p> <p>A new method for synthesis of polysubstituted 1,1'-linked-bipyrrrole compounds have been developed. The 1,1'-linked-bipyrrroles were successfully synthesized by the double [3+2] cycloaddition-extrusion reactions of linked bimünchnones and dipolarophiles. Bimünchnones were prepared by cyclodehydration reaction of <i>N,N'</i>-acylamino acids with <i>N,N'</i>-diisopropylcarbodiimide in dry toluene at 0–5 °C for 1.5 h, then, reacted with dimethyl acetylenedicarboxylate in dry toluene at 80 °C, the novel polysubstituted 1,1'-linked-bipyrrrole derivatives have been obtained.</p> <p>Three types of <i>N,N'</i>-bisacylglycine were prepared:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 1,4-phenyldiamine as starting material is subjected to successively double <i>N</i>-alkylation, double <i>N</i>-acylation and hydrolysis, gave target molecule; 2) 1,4-phenyldiamine as starting material is subjected to successively double <i>N</i>-alkylation, single <i>N</i>-acylation, difference single <i>N</i>-acylation and hydrolysis, gave target molecule; 3) 1,3-propanediamine as starting material is subjected to successively double <i>N</i>-alkylation, duple <i>N</i>-acylation and hydrolysis, gave target molecule. <p>The structures of 1,1'-linked-bipyrrroles were characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, and X-ray crystallography. In addition, the optical properties of 1,1'-linked-bipyrrroles were investigated by UV–vis absorption and fluorescence spectroscopic methods.</p>			

論文審査の結果の要旨

報告番号	甲 先 第 218 号	氏 名	刘 慧君 (Liu Huijun)
審査委員	主査 今 田 泰 嗣 副査 右 手 浩 一 副査 河 村 保 彦		
学位論文題目 Synthesis of Novel Polysubstituted 1,1'-Linked-Bipyrroles via the Double 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction (二重1,3-双極付加環化反応による新規多置換1,1'-ビピロール類の合成)			
審査結果の要旨 本博士論文は、新規な多置換1,1'-ビピロール類の合成に取り組んだものである。多様な合成化学的アプローチのうち、メソイオン化合物二量体を鍵化合物とし将来的な置換基化学変換の途を拓くため、アセチレンジカルボン酸ジメチルを相手分子として、それらの1,3-双極付加環化-エクストルージョン反応について検討した。 標題の1,1'-ビピロール類は、多様な生理活性天然物に包含される基本構造である。また、近年は発光性などの観点から機能性有機分子としても注目を集めている。 本学位論文提出者は、標題化合物合成にあたりメソイオン化合物としてこれまで標題の1,1'-ビピロール類に適用例のない、ビミュンヒノン (1,3-オキサゾリウム-5-オレート) を選んだ。通常メソイオン化合物は、1,3-双極子を五員環内に封じ込めた比較的安定な芳香族複素環化合物として知られる。しかし、単量体ミュンヒノンは不安定で、一般に反応系中で発生させそのまま後続反応に用いる。今回の二量体ミュンヒノンもその性質は同等で、基本的な有機合成反応を集積し鍵化合物を合成した上、反応系中でビミュンヒノンとアセチレン誘導體と反応させた。この1,3-双極付加環化-エクストルージョン (小分子脱離) 反応も想定通り進行し、目的の複素環化合物として1,1'-ビピロールを単離精製、物質分析ならびに単結晶X線構造解析を行い構造決定した。また電子スペクトルやケイ光スペクトル等も測定し、置換基にもよるが強い青色発光を認めた。分子構造では、中央ベンゼン環はビピロール骨格からみると60~70°傾き、ピロール環相互の電子的連携を断ち切る形で挿入されているという興味深い分子構造を有することを明らかにした。 以上本研究は、メソイオン化合物を用いた二重1,3-双極付加環化反応による新規多置換1,1'-ビピロール類の合成ならびにそれらの化合物の物性を明らかにしたものであり、本論文は博士 (工学) の学位授与に値するものと判定する。			