

氏 名	つり たに たか ゆき 釣 谷 孝 之
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2358 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the Reaction of <i>N</i> -Chlorosulfonamides and α -Halo Oxime Derivatives (<i>N</i> -クロロスルホンアミド, α -ハロオキシム誘導体の反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は以下の反応に焦点を当て研究を行ったものである。①*N*-クロロスルホンアミドを窒素ラジカル前駆体とする分子間付加反応とそのピロリジン誘導体合成への応用 (第1, 2章)。②塩基による α -ハロオキシム誘導体からのアルキニルオキシムエーテル, ピリミジン合成とその反応中間体として考えられる高歪み含窒素環状化合物の反応性 (第3, 4章)。

緒論では前半部は窒素原子上の置換基が及ぼす窒素ラジカルの反応性への影響について概観し, 本論文で焦点を当てている分子間付加反応, ピロリジン誘導体合成反応のこれまでの報告例を述べている。後半部はアルキニルオキシムエーテル, ピリミジン生成の反応中間体として考えている高歪み含窒素環状化合物のこれまでの合成例と反応性について述べている。

第1章ではアザホモアリルラジカルとアルケン分子との原子移動型ラジカル[3+2]環化反応について述べている。これまで, 報告例のほとんど無かった窒素ラジカルを利用した分子間付加反応を取り上げ検討を行っている。その結果, 窒素原子上に強い電子求引基であるスルホニル基を有する基質を用いた際に目的とするピロリジン誘導体が生成することを見いだしている。

第2章では窒素原子上に2つの塩素原子を有するジクロラミンBを採り上げ, 本基質を窒素ジラジカル等価体として利用した2つの窒素-炭素結合生成反応について述べている。始めのラジカル反応は-78度の低温でラジカル開始剤共存下に行うことで位置選択的に進行する。また, こうして得られた付加生成物は種々のアルケンに対してラジカル開始剤共存下, 室温で位置選択的に付加反応が進行する。更に本法を利用することでジクロラミンB, 1,3-ジエン, アルケンを用いたラジカル[2+2+1]環化反応によるピロリジン誘導体の合成も可能となる。この得られたピロリジン誘導体は低原子価チタンまたは亜鉛(銅)合金を作用させることにより脱塩素化が進行し, 対応するビニルピロリジンへと変換できる。この反応はこれまでその高い反応性のため十分な位置選択性が得られなかったジクロラミンBのアルケンへの付加反応において, 位置選択的な付加反応を可能としている。また, 入手容易な1,3-ジエン, アルケンから簡便に多置換ピロリジン誘導体を得ることができる有用な反応である。

第3章では塩基による α -クロロオキシムエーテルからのアルキニルオキシムエーテル合成について述べている。 α -クロロオキシムエーテルにリチウムジイソプロピルアミドを作用させると2量化反応が進行し基本骨格において一炭素減炭したアルキニルオキシムエーテルが得られる。反応過程で消失した一炭素は水素化シアニドへと変換されていることを確認している。反応機構についての考察も行っており, ハロアジリン, ハロアザビシクロブタン, アゼタといったこれまでほとんど報告例のない非常に高い環歪みを有する含窒素環状化合物を反応中間体として考えている。この仮定の反応機構を元に2種の異なるオキシムエーテル間での交差反応を試み, その結果, 窒素原子上の脱離基を適当に調節することにより同一分子間での反応が全く進行することなく目的とする交差反応のみが進行することを明らかにしている。

第4章では塩基による α -クロロオキシムエーテルとグリニャール反応剤からのピリミジン合成について述べている。第3章で述べた反応においてグリニャール反応剤共存下に反応を行ったところ生成物として上述のアルキニルオキシムエーテ

ルの他にグリニャール反応剤のアルキル基が導入されたピリミジン誘導体が得られることを見いだしている。ピリミジン生成は反応中間体として考えているハロアザビシクロブタンに対する Grignard 反応剤の求核攻撃とそれに伴う環開裂を経て生成したと説明している。環開裂後に生成するイミノオキシムエーテルの電子環状反応は理論計算より進行可能であることが示唆されている。本反応においても先の交差反応の手法を利用することにより交差型ピリミジン合成が達成できることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、*N*-クロロスルホンアミド、 α -ハロオキシム誘導体の反応に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

(1) 窒素ラジカルの分子間付加反応について検討を行っている。この反応は、基質として *N*-クロロ-*N*-アリルスルホンアミドを用いることで種々のオレフィン分子に対して分子間付加反応に引き続き分子内環化反応が進行しピロリジン誘導体得られることを明らかにしている。

(2) ジクロラミンBの窒素ラジカル等価体としての利用について検討を行っている。反応条件を適当に選ぶことにより異なった2分子のオレフィンに対する位置選択的な付加反応が進行することを見いだしている。更に、本反応をジクロラミンB、1,3-ジエン、オレフィン3分子からのラジカル[2+2+1]環化反応によるピロリジン誘導体合成へと展開している。

(3) α -クロロオキシムエーテルに塩基を作用させるとアルキニルオキシムエーテルが生成することを見だし、その反応機構の考察と反応の一般性について述べている。反応中間体としてこれまでその反応性があまり知られていなかった高歪み含窒素化合物の存在を示唆する結果を得ている。また、その応用として異種2分子間での交差アルキニルオキシムエーテル合成を行うことに成功している。

(4) (3)の反応系においてグリニャール反応剤共存下で反応を行うと、(3)で得られたアルキニルオキシムエーテル以外にグリニャール反応剤のアルキル基が導入されたピリミジン誘導体得られることを見出している。また、上述の交差反応の手法を利用することで交差型ピリミジンを合成できることを明らかにしている。

以上、要するに本論文は窒素ラジカルを利用した分子間反応によるピロリジン合成に成功し、またオキシム誘導体の新規な反応性に関する知見を得ており、それを利用したピリミジン合成へと展開している。その成果は学術上、実際に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16年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。