

## 論文内容の要旨

博士論文題目 窒素官能基を利用した極性転換的官能基化反応の開発に関する研究

氏 名 水谷 祐介

(論文内容の要旨)

第1章は、本論文の意義について言及するものとした。まず、本研究において特に重要となる求核剤と求電子剤および極性転換の概念について読者との情報の共有を行った後、有機化学反応において極性転換がどのように利用されてきたかを過去の報告によって示した。その上で、本研究の目的となる窒素官能基を利用した2つの極性転換反応についてその概要を簡潔にまとめた。

第2章では、1つ目の極性転換反応として、 $\alpha$ -オキシムエステルを用いた *N*-アルキル化反応の開発について述べた。窒素原子が極性転換された  $\alpha$ -オキシムエステル誘導体の *E*体を有機マグネシウムと反応させることで、2度の *N*-アルキル化を経て *N,N*-ジアルキルアミノ酸エステルに変換されることを見出した。さらに、オキシムの幾何異性の反応性への影響や、有機マグネシウムおよび基質の官能基適用性について明らかにし、種々の *N,N*-ジアルキルアミノ酸エステルを合成することに成功した。また、エノラートを求核剤とする反応では、*N*-アルキル化が困難であることを確認した。

第3章では、2つ目の極性転換反応として、ニトロソアレンを利用した  $\alpha$ 位官能基化不飽和オキシムの合成法の開発について述べた。酢酸存在下において TBAF による処理を行うことで、基質である *N*-OTBS-アレニルスルホンアミドが、アレンの中心炭素が極性転換されたニトロソアレンとスルフィナートを経て、 $\alpha$ 位がスルホニル化された不飽和オキシムに変換されることを見出した。また、分子内に求核部位を有する基質からは、分子内環化反応によりピラン化合物を合成することに成功した。さらに、 $\alpha$ 位がスルホニル化された不飽和オキシムは、鉄触媒によりキノリン誘導体へ変換可能であることを示した。

第4章は、総括として、第2章および第3章の実験成果を各々まとめた後、極性転換反応を駆使した複素環やアミノ酸などを含んだ生理活性分子や機能材料の合成への展望を示した。

また、本研究における実験手順や化合物データについては、第2章および第3章の実験項にそれぞれ詳細を記載した。

氏 名	水谷 祐介
-----	-------

(論文審査結果の要旨)

求核剤や求電子剤の有する極性を逆転させる極性転換は、通常の極性反応では合成が困難な化合物に対するアプローチとして利用できる有用な手法である。しかし、その中で、窒素原子の極性転換反応や、不飽和カルボニル類  $\alpha$  位の極性転換的官能基化反応に関する報告例は多くなく、未だに発展途上の研究分野である。本博士論文では、窒素官能基を利用した 2 つの極性転換反応、すなわち  $\alpha$ -オキシムエステルを用いた *N*-アルキル化反応、および  $\alpha$  位極性転換的に置換された不飽和オキシムの合成法を開発し、その詳細を明らかにすることを主な目的として研究を行い、以下の成果を得た。

1. 窒素原子が極性転換された  $\alpha$ -オキシムエステル誘導体の *E* 体を調製し、これを有機マグネシウムと反応させることで、2 度の *N*-アルキル化を経て *N,N*-ジアルキルアミノ酸エステルが得られることを見出し、有機マグネシウムおよび基質の官能基適用性に関する検討を行った。また、オキシムの幾何異性が反応性に大きく影響することを明らかにし、反応機構を提唱した。
2. 酢酸存在下において TBAF による処理を行うことで、基質である *N*-OTBS- $\alpha$ -アレンスルホンアミドが、アレンの中心炭素が極性転換されたニトロソアレンとスルフィナートを経て、 $\alpha$  位がスルホン化された不飽和オキシムに変換されることを見出した。また、分子内に求核部位を有する基質を用いることで、分子内環化反応によりピラン化合物を合成することに成功した。さらに、 $\alpha$  位がスルホン化された不飽和オキシムは、鉄触媒によりキノリン誘導体へ変換可能であることを示した。

以上のように、本論文では、窒素官能基を利用した極性転換的官能基化反応の開発に成功し、ジアルキルアミノ酸や置換キノリンのような含窒素化合物の合成に有用であることを明らかにした。これらの研究は、極性転換反応を駆使した複素環やアミノ酸などを含んだ生理活性分子や機能材料の合成に貢献できると期待されるものであり、学術的研究として高く評価でき、物質科学の発展に貢献していると認められる。よって、審査委員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。