


学位論文の要旨

専攻名	材料科学	専攻	よりがな氏名	たかはし あつし 高橋 敦	
-----	------	----	--------	------------------	---

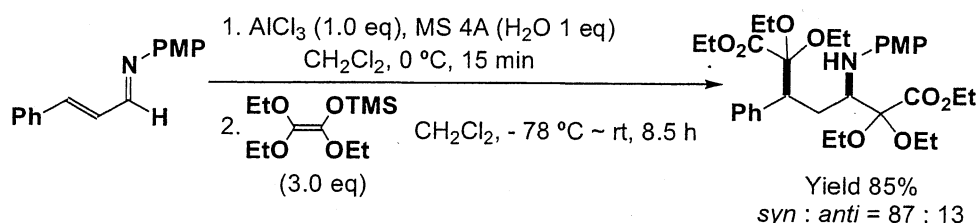
学位論文題目

多置換5員複素環化合物の合成

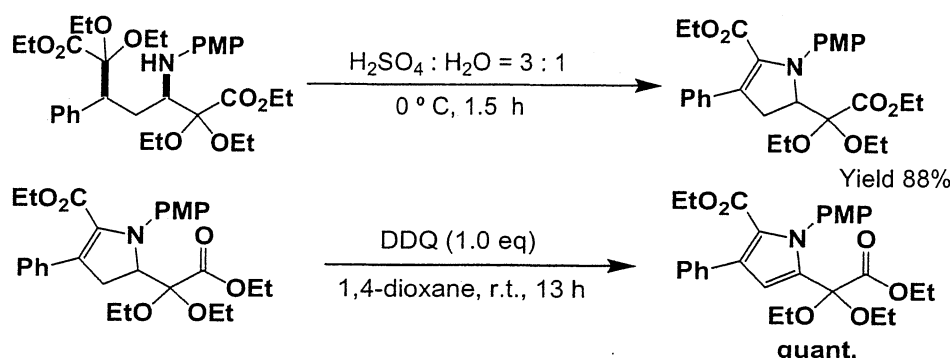
(英訳又は和訳 Synthesis of Multi-substituted Five-membered Heterocycles)

本論文は、 α, β -不飽和イミンに様々なケテンシリルアセタール類の位置、及び立体選択的な1,4-1,2-二重求核付加反応を利用した多置換ジヒドロピロール・ピロールの合成法と生理活性物質への応用に関する研究と3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)の短工程合成に関する研究で構成される。

初めに、 α, β -不飽和イミンに対する α, α -ジアルコキシケテンシリルアセタールの位置選択的二重求核付加反応について検討した。様々な α, β -不飽和イミンに対して、 α, α -ジアルコキシケテンシリルアセタールを作用させることにより良好な収率且つ、位置及び立体選択的に1,4-1,2-付加体が得られることを見出した。




また、 α, α -ジエトキシ酢酸エチル由来のケテンシリルアセタールを付加させることにより得られた1,4-1,2-二重求核付加体に対して、酸を作用させることにより、高収率で多置換ジヒドロピロールが見出し、さらに酸化剤を作用させることにより高収率で多置換ピロールへと変換できることを見出した。

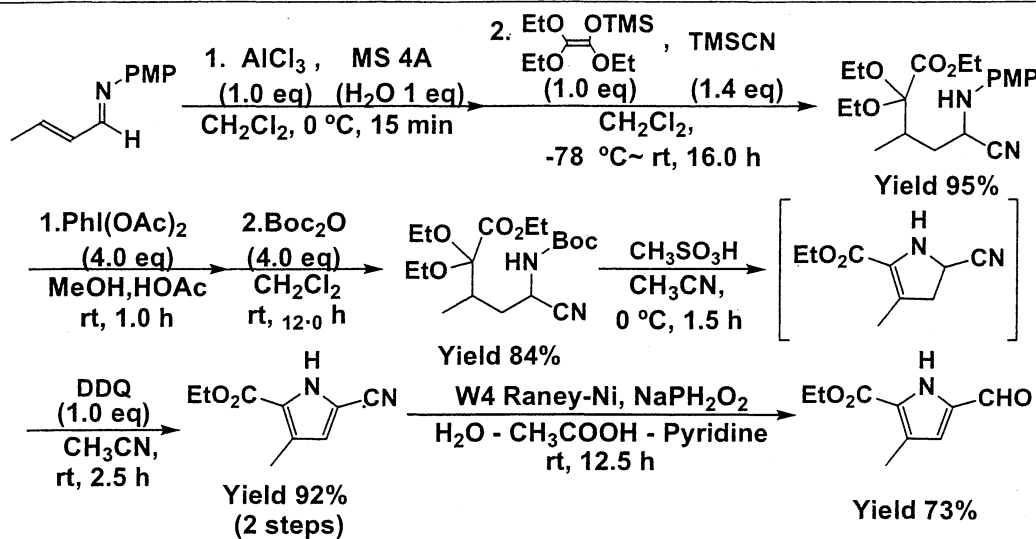


これらの知見を生かし、除草活性作用を有するモノピロールアルデヒドを合成すること検討した。1工程目で β -位にメチル基を有する α, β -不飽和イミンに対し、1つ目の求核剤として α, α -ジエトキシ酢酸エチル由来のケテンシリルアセタールと2つ目の求核剤としてトリメチルシリルシアニドの二種を選択し、1,4-1,2-二重求核付加反応を行い、望みの1,4-1,2-付加体を高い収率95%で得られることを見出した。2工程目で1,4-1,2-付加体に対し、ヨードソベンゼンジアセテートを用いて、パラメキシフェニル基からBoc基に高い変換率で付け替えることを見出した。3工程目で酸としてメタンサルホン酸を1.5時間作用させ、さらに同系内でDDQ酸化を行うことによりピロールシアニドを2工程収率92%で得られることを見出した。最終工程で得られたピロールシアニドにラネーニッケルを作用させ、ニトリルをアルデヒドへと還元することで目的の除草活性作用を有するモノピロールアルデヒドを合成することに成功した。

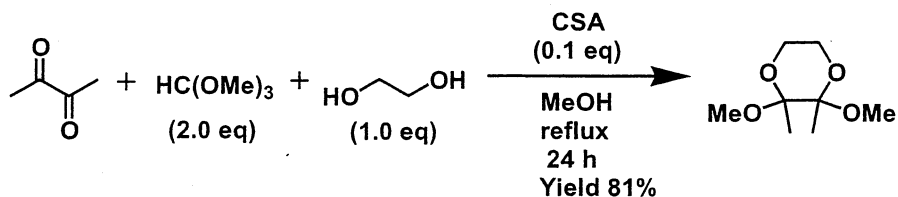
1,4-1,2-二重求核付加反応を用いることで、2箇所同時に炭素-炭素結合反応を行うことができ、かつ多置換ピロールの置換基の位置を制御することができるため非常に有用な反応と言える。

続紙 有 無

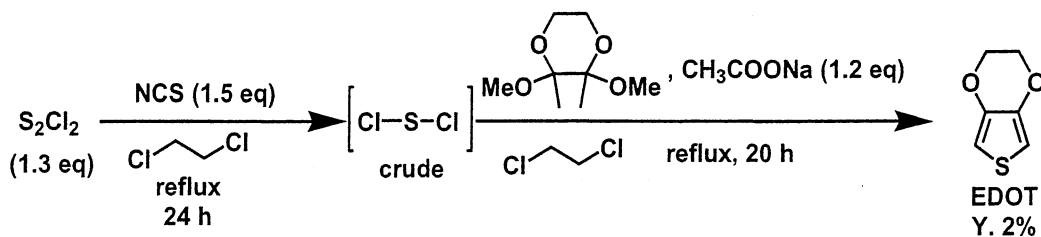
ふりがな 氏名	たかほし あつし 高橋 敦	
------------	------------------	---



続いて、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)の合成について検討した。短工程の合成経路を達成させるために2,3-ブタンジオンを出発物質とする合成を研究し、2,3-ブタンジオンからワンステップで2,3-ジメトキシ-2,3-ジメチルジオキサンを収率81%で得ることに成功した。



一塩化硫黄 3-2-14)に対し、NCSを1.5当量加え、ジクロロエタン溶媒中、24時間攪拌し、括弧内に示す二塩化硫黄を系内に生成させた。続いて2,3-ジメトキシ-2,3-ジメチルジオキサンをジクロロエタン溶媒を用いて加え、1.2当量の酢酸ナトリウムを加え反応させたところ、目的のEDOTを収率2%で得ることができた。



EDOTは導電性高分子モノマーとして重要な複素環化合物であり、EDOTの重合物は写真フィルム用の帯電防止剤や電解コンデンサの陰極材料など様々な分野で幅広く用いられる優れた特性を持つ材料として実用化が進められている。本研究では、EDOTを2工程という短工程、かつ入手容易な化合物を用い合成することでEDOTを合成することができた。EDOTはデジタル機器の発展や新しいデバイスの開発と共に今後需要が大きく伸びることが予想されるため、本研究はEDOTの安価で効率の良い合成法として、工業的生産の可能性が期待される。