

論文の内容の要旨

論文題目 Nucleophilic Ring-opening of Three-membered Heterocycles Based on Consideration on Basicity of Nucleophiles (和訳 求核剤の塩基性の考察に基づくヘテロ3員環の求核的開環)

氏名 榊原 顕

ヘテロ三員環であるエポキシド・アジリジンに求核剤の塩基性を考慮しつつ円滑に開環させることに成功した。具体的には以下に述べる二つのテーマに従事した。

一つ目は含フッ素アルキル基と含フッ素アリール基をエポキシドの開環重合反応に従事した。これまで例のなかった多含フッ素エポキシドを適切なルイス酸(トリイソブチルアルミニウム)・溶媒(含フッ素アルキル基を有するエポキシドに関してはヘキサフルオロベンゼン、含フッ素アリール基を有するエポキシドに関してはトルエン)・開始剤(フォスホニウムブロマイド)を用いることで重合させることに成功した。重合末端が塩基として作用することで起きる副反応の抑制に成功した。開発した触媒系は温和な条件下で高活性に成功活性を示し、広い基質適応範囲を示した。重合は頭尾構造を制御しながら進行し、ラセミ体のエポキシドからはアタクチック体が、一方のエナンチオマーのエポキシドからはイソタクチックポリマーが得られた。

二つ目に、アジリジンをリチオ化されたジチアンを用いて開環することテーマに従事した。これまではトシル基を窒素上に有するアジリジンをリチオ化されたジチアンを用いて開環する例しかなかったが、開環生成物のトシルアミドを脱保護するのに過酷な条件を必要とし、有機合成的価値が少なかった。そこで、より脱保護能の高いスルホニル基を窒素上に導入したアジリジンに対しリチオ化されたジチアンで開環させることを検討した。結果、*tert*-Buthylsulfonyl (Bus) と 2-trimethylsilyl-ethylsulfonyl (SES) の二つの保護基を有するアジリジンは、リチオ化されたジチアンによって円滑に開環した。

以上より、ヘテロ三員環であるエポキシド・アジリジンに求核剤の塩基性を考慮しつつ円滑に開環させることに成功した。