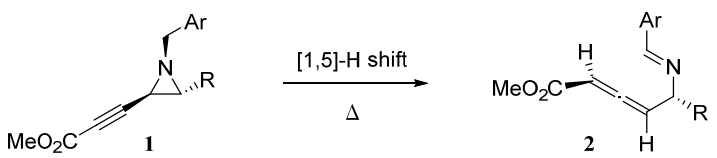
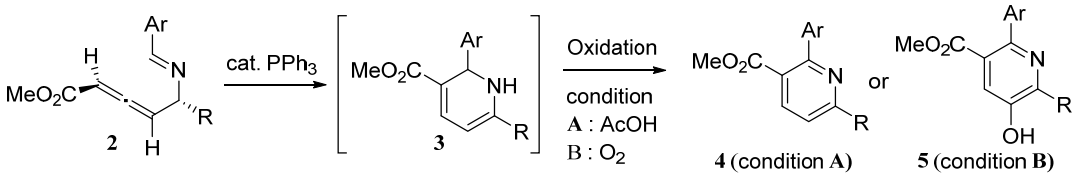
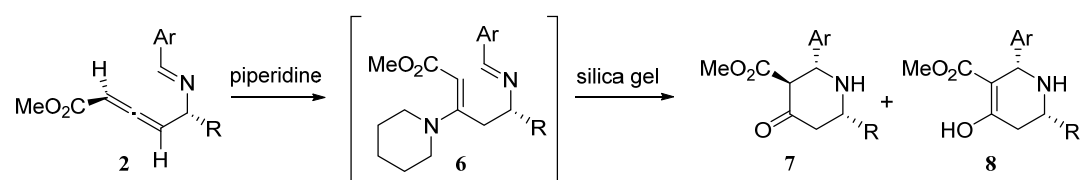


報告 番号	甲 創 第 11 号	氏 名	水口 智貴
学位論文題目	アルキニルアジリジンの 1,5 水素移動反応を鍵とする置換ピリジン及びピペリジンの選択的合成		
<p>含窒素六員環化合物はこれまでに様々な生理活性が報告されており、天然物や医薬品にも頻繁にみられる重要な化合物群である。そのため有機合成において効率的合成法の開発が望まれている。今回演者は窒素原子を含む三員環化合物であるアジリジンの特異な反応性に注目し、含窒素六員環化合物の効率的合成法の開発を試みた。</p> <p>1. アルキニルアジリジンの 1,5 - 水素移動反応¹⁾</p> <p><i>N</i>-アリアルキルアジリジン 1 を加熱条件下攪拌することで、1,5 - 水素移動反応が進行しアレニルイミン 2 が定量的かつ立体選択的に生成することを見出した。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>2. アルキニルアジリジンの 1,5 - 水素移動反応を鍵とする多置換ピリジンの効率的合成法の開発¹⁾</p> <p>合成したアレニルイミンを用いて多置換ピリジンの合成を試みた結果、2 に対し PPh₃ を作用させるとアザベイリスヒルマン型の環化が進行し、ジヒドロピリジン 3 が生成することを見出した。更に 3 を精製することなく酢酸存在下酸化することで、三置換ピリジン 4 が選択的に得られることを見出した。また 3 に対し酸素雰囲気下にて酸化を行うと、四置換ピリジン 5 が選択的に得られることを明らかにした。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>3. アルキニルアジリジンの 1,5 - 水素移動反応を鍵とする置換ピペリジンの効率的合成法の開発</p> <p>合成したアレニルイミンを用いて置換ピペリジンの合成を試みた結果、2 に対しピペリジン及びシリカゲルを作用させることで、ピペリジン付加体 6 の生成を経る分子内環化反応が進行し、置換ピペリジン 7 及び 8 が立体選択的に生成することを見出した。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>以上のように著者はアルキニルアジリジンの 1,5 - 水素移動反応を開発し、本水素移動反応を応用した置換ピリジン及び置換ピペリジンの効率的かつ選択的な合成法の開発に成功した。</p> <p>1) Yoshida, M.; Mizuguchi, T.; Namba, K. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2014, 53, 14550.</p>			