

論文審査の要旨

愛知学院大学

報告番号	甲 第 4 号	論文提出者名	山田 瑞希
論文審査 担当者	主査 田中 基裕 副査 武田 良文 安池 修之		
論文題名	アンチモンを含むアセチレン誘導体を利用した三置換トリアゾールの一般合成法の開発と化学反応性の解明		

インターネットの利用による公表用

本研究は、銅触媒下でアンチモンを含むアセチレン誘導体とアジド化合物を用いた位置選択的[3+2]環化付加反応による、5位にアンチモン側鎖を持つ1,2,3-トリアゾールの一般合成を試みたものである。また、得られた化合物群のアンチモン側鎖を起点とした化学修飾を行い、各種の三置換トリアゾールへの誘導を行っている。

まず、環化付加反応の最適な反応条件が検討された。その結果、エチニルスチバンおよびベンジルアジドを基質に用いて、空気雰囲気下、臭化銅を触媒に用いて、60 °Cで加熱することで、高収率でスチバノトリアゾールが得られることを明らかとしている。得られた化合物についてX線結晶構造解析をはじめとした立体構造を解明することで本反応が位置選択的に進行していることも明らかとしている。本反応は一般性も高く、各種のエチニルスチバン、アジド化合物を用いて反応を行った場合も、それぞれ対応するスチバノトリアゾールが得られている。

得られたスチバノトリアゾールの化学反応性を明らかとするため、各種の三置換トリアゾールへの誘導が試みられた。まず、スチバノトリアゾールに対して、塩基存在下で酸塩化物を作用させたところ、アシル化反応が進行し、対応するケトン体が得られることを新たに見出している。また、有機リチウム試薬を用いたアンチモン-リチウム交換反応と、それにつづく親電子試薬との反応では、フェニルリチウムを用いた場合にのみ、高収率で対応するアルコール類をはじめとした各種の誘導体を得られることを明らかとした。銅触媒存在下、ブロモアセチレンとの反応では、クロスカップリング反応が進行し、対応するアルキニルトリアゾールに変換できることを見出した。その他にも塩酸水溶液、ヨウ素との反応やア

アンチモン-セレン交換反応なども行いその化学反応性を明らかと
している。これら各種の化学反応性の検討から、アンチモン側鎖が
トリアゾール環のマスクドアニオンとして機能している知見を得
ている。さらに、これまでに得られた知見を基に、銅触媒下でエチ
ニルスチバン、アジド化合物、セレン試薬を用いた三成分反応を試
みている。この反応では一挙に環化付加反応とアンチモン-セレ
ン交換反応に基づく位置選択的な三成分反応が進行し、5位にセレ
ン官能基を持つトリアゾール誘導体を得ている。

以上の結果より、銅触媒下でエチニルスチバンとアジド化合物
との環化付加反応が効率よく進行して新規なスチバノトリアゾー
ルが得られること、アンチモン側鎖を起点とした化学修飾により、
各種の三置換体に誘導できることなどを明らかとしている。さら
に、より複雑な三成分反応も位置選択的に進行することを新たに
見出している。これらはスチバノトリアゾールが三置換トリアゾ
ールを合成する上で、有用な合成中間体であることを示している。
さらに、スチバノトリアゾールには抗腫瘍活性も見られ、これまで
未開拓であったアンチモンの化学反応性および生物活性の一部を
明らかとした。本研究は今後の有機化学や典型元素化学の発展に
資するところが大きく、将来的に薬学領域での貢献が期待され、十
分意義があると思われる。

本研究は有機合成化学および関連諸学科に寄与するところが大
きく、薬学研究科学位論文審査基準も十分に満たしている。よっ
て本論文は博士(薬学)の学位授与に値するものと判定した。