OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis of Hypervalent Iodine Reagents Containing Various Amino Groups and Their Applications to Oxidative Amination Reactions
Author(s)	川中, 一輝
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105421
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　川　中　　一　輝　）	
論文題名	Synthesis of Hypervalent Iodine Reagents Containing Various Amino Groups and Their Applications to Oxidative Amination Reactions （多様なアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の合成と酸化的アミノ化反応への活用）

論文内容の要旨

本博士論文は、多様なアミノ基を有する新規超原子価ヨウ素反応剤の合成とそれらを活用した酸化的アミノ化反応の開発を目的としたものであり、緒言、本章３章、および総括から構成されている。得られた知見を以下に要約する。

緒言では、アミンが低分子医薬品において頻繁に見られる化合物群であり、様々な含窒素化合物の合成中間体としても有用である観点から、アミン合成の重要性について述べた。アミン合成のうち、最も広く利用される炭素－窒素結合を形成する反応（アミノ化反応）の反応形式について示し、酸化的（求電子的）なアミノ化反応の有用性について言及した。次に、超原子価ヨウ素化合物の特徴、反応性、合成法について記述した。ヨウ素－窒素結合を有する超原子価ヨウ素反応剤が酸化的なアミノ化反応に利用可能であり、これまでの報告例と課題について言及した。以上の背景を踏まえて、本研究の目的と概要について示した。

第一章では、ジシラザンを原料として用いて、アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を合成・単離できたことについて述べた。また、合成した超原子価ヨウ素反応剤がボロン酸の求電子的アミノ化に有用であり、既存法では適用困難であった基質を含む、幅広い基質に適用できることを示した。量子化学計算およびハメットプロット実験による反応機構調査から、本アミノ化がホウ素－窒素結合を有する四配位ホウ素錯体を経由した1,2-転位により進行することを明らかにした。

第二章では、アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の合成において、入手容易なアンモニアや、脂肪族および芳香族第一級アミンも窒素源に利用可能であることを示した。これらの反応剤をアリールボロン酸との反応に利用することによって、第二級アミン合成の適用範囲を著しく拡大できたことを記した。さらに、アンモニア-^{15}Nを用いた、^{15}N標識された芳香族アミンの合成についても述べた。

第三章では、NH_2基および脂肪族アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤をβ-ケトエステル由来のエノラートに作用させることによって、α位アミノ化反応が進行したことについて述べた。一方で、芳香族アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を用いた場合には、アジリジン化が進行することを示した。本アジリジン化において、反応系中でエノラートが酸化されることによって生じる不飽和ケトエステルが反応中間体であることを明らかにした。

総括では、以上の研究結果をまとめた。本研究においてアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を新たに合成し、それらを活用した種々の酸化的アミノ化反応によって、従来法では合成困難であった化合物を含む、多様なアミンや含窒素化合物を効率的に合成する手法を提供できたことを述べた。また、アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤は酸化的なアミノ化反応の有用なツールとして今後の発展が期待されることにも言及した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　川中　一輝　）	
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	南方　聖司
	副 査　教授	櫻井　英博
	副 査　教授	上松　太郎
	副 査　教授	藤内　謙光
	副 査　教授	林　高史
	副 査　教授	菅　大介
	副 査　教授	宇山　浩
	副 査　教授	佐伯　昭紀
	副 査　教授	中山　健一
	副 査　教授	古川　森也
	副 査　教授	能木　雅也
	副 査　教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、多様なアミノ基を有する新規超原子価ヨウ素反応剤の合成とそれらを活用した酸化的アミノ化反応の開発を目的としたものであり、主な結果を以下に要約する。

（1）ジシラザンを原料として用いて、アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を合成・単離に成功している。また、それらの超原子価ヨウ素反応剤がボロン酸の求電子的アミノ化に有用であり、既存法では適用困難であった基質を含む、幅広いボロン酸誘導体に適用できることを示している。ハメットプロットおよび実験量子化学計算による反応機構の調査により、本アミノ化がホウ素－窒素結合を有する四配位ホウ素錯体を経由する1,2-転位により進行することを明らかにしている。

（2）アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の合成において、入手容易なアンモニアからのNH_2基を有する超原子価ヨウ素反応剤の合成に成功している。さらに、脂肪族および芳香族第一級アミンもアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤窒素源として利用可能であることを示している。これらの反応剤をアリールボロン酸との反応に利用することによって、第二級アミン合成の適用範囲を顕著に拡大することを達成している。さらに、アンモニア-^{15}Nを用いることにより、^{15}N標識された芳香族アミンの合成にも成功している。

（3）NH_2基および脂肪族アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤をβ-ケトエステル由来のエノラートに作用させることによって、α位アミノ化反応が進行することを達成している。一方で、芳香族アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を用いた場合には、アジリジン化が進行することを見出している。本アジリジン化において、反応系中でエノラートが酸化されることによって生じる不飽和ケトエステルが反応中間体であることを明らかにしている。

以上のように、本論文はアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を新たに合成し、それらを活用する種々の酸化的アミノ化反応によって、従来法では合成困難であった化合物を含む、多様なアミンや含窒素化合物を効率的に合成する手法の開発を達成している。アミンが低分子医薬品において頻繁に見られる化合物群であり、さらに様々な含窒素化合物の合成中間体としても有用である点を鑑みると、窒素原子を含む多様な機能性分子の合成に貢献することが予想される。また、アミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤は、酸化的なアミノ化反応の有用なツールとして有機合成化学の更なる発展に寄与するものと期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。