

Title	遷移金属触媒を用いるアミノ化合物の変換反応に関する研究
Author(s)	矢野, 恒夫
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32598">https://hdl.handle.net/11094/32598</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	矢野恒夫
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4969 号
学位授与の日付	昭和 55 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	遷移金属触媒を用いるアミノ化合物の変換反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一 (副査) 教授 大塚齊之助 教授 結城 平明 教授 中崎 昌雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アミノ化合物を遷移金属触媒を用いて活性化し、生成する反応性の高いイミニウムイオンやエナミン中間体を用いて、アミノ化合物の新しい変換法を開発し、さらに生理活性化合物の合成研究に新しい手法を提供することを目的として行なった研究を記述したものである。

第 1 編では、パラジウムやルテニウムを中心とする遷移金属触媒を用いて、第 3 アミンや窒素—水素結合をケイ素化して保護した第 2 及び第 1 アミンを活性化し、親電子性の高いイミニウムイオン中間体を生成させ、これを種々の求核試剤で捕獲する目的の研究を行なった。求核試剤としてチオラートを用いると、第 3 アミンから相当するスルフィドと第 2 アミンが得られた。また、セレノラートを用いると、多様な合成的変換が期待できるセレニドとアミンが高い収率で得られた。特に環状アミンはその炭素—窒素結合の位置選択的な開裂により、アミノアルキルセレニドを与えた。生成物を酸化してフェニルセレノ基を脱離させると、不飽和アミンが選択的に合成できた。次に上記の原理を用いて、炭素求核試剤とアミンの反応を行なわせることを目的として、反応条件の温和化を検討した。その結果、アミンを遷移金属に対し活性なケイ素—水素結合を有するシリルアミンとし、金属触媒と反応させることにより、室温でイミニウムイオン中間体を生成させることに成功した。これを例えばシリルエノラートのような炭素求核試剤と反応させると、アミンの  $\alpha$  位炭素上での炭素—炭素結合形成が容易に起こることを見出した。

第 2 編では、パラジウム触媒を用いて第 1 及び第 2 アミンを活性化し、生成するエナミン—パラジウムヒドリド中間体を、チオールから熱的に発生したチルラジカルで捕獲する目的の研究を行なった。第 1 及び第 2 アミンとチオールを反応させると、原料アミンの炭素数より、炭素数が 1 つ少ない

スルフィドが得られることを見出した。

第3編では、パラジウムやロジウム触媒を用いて、第1及び第2アミンを活性化し、生成するイミン—金属ヒドリド中間体の分子間水素移動を目的とする研究を行なった。ジエンへの水素移動ではオレフィンを選択的に得た。1,3-プロパンジアミン骨格を有するジアミンを水素源とした場合、これらのジアミンが金属触媒の配位子として特異な作用を示すことに着目して、このジアミンを光学活性体にすることにより、イミン及びオレフィンの不斉水素化を行なった。

以上の研究によって、アミノ化合物の $\alpha$ 位及び $\beta$ 位炭素上での新しいアミノ化合物の変換法を開発し、アルカロイドやアミノ酸の合成例等でその有用性を示した。

### 論文の審査結果の要旨

本論文はアミノ化合物をパラジウムやルテニウムのような遷移金属触媒を用いて活性化して反応性の高いイミニウムイオンあるいはエナミン中間体を生成させ、これらを求核試剤やラジカルで捕獲することによって新しい型の有機合成反応を開発したものである。すなわち、アミンの炭素—窒素結合を直接炭素—硫黄結合や炭素—セレン結合に変換する反応、アミンの $\alpha$ 位の炭素—水素結合を直接炭素—炭素結合に変換する反応、アミンの $\alpha$ 位の炭素と $\beta$ 位の炭素との結合を炭素—硫黄結合に変換する反応、またアミンを水素源とする選択的水素移動反応等を開発している。さらにこれらの反応を活用してアルカロイドやアミノ酸等を合成して、その有用性を実証している。同君が開発したこれらの反応はアミノ化合物を金属触媒を用いて活性化するという新しい手法を始めて実用化したものであり、有機合成化学や有機金属化学に寄与する所は大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。