



Title	N-カルボキシラートイオン等価体の合成と反応
Author(s)	堺谷, 政弘
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36632">https://hdl.handle.net/11094/36632</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

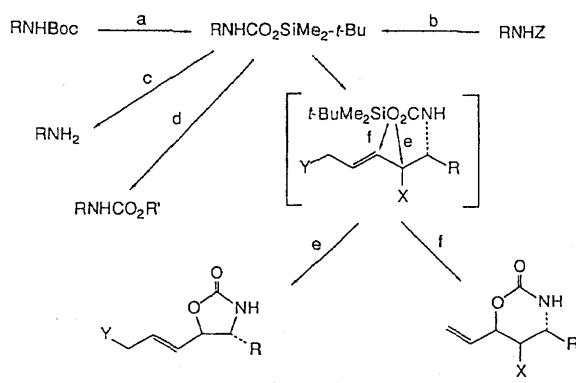
氏名・(本籍)	堺	たに	まさ	ひろ
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8515	号	
学位授与の日付	平成元年3月15日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	N-カルボキシラートイオン等価体の合成と反応			
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司			
	(副査) 教授 乾 利成 教授 楠本 正一 教授 下西 康嗣			

## 論文内容の要旨

N-カルボキシラートイオン類は脱炭酸反応をし易く有機合成中間体として利用された例は殆どない。著者はシリルカルバメート類の選択的合成法を開発し、それらのN-カルボキシラートイオン等価体としての有用性を初めて明らかにした。

先ず、アミノ保護基として最も一般的な *t*-ブロキシカルボニル基 (Boc) およびベンジルオキシカルボニル基 (z) をそれぞれ *t*-BuMe<sub>2</sub>SiOTf-2,6-lutidine および *t*-BuMe<sub>2</sub>SiH-Pd(OAc)<sub>2</sub> と反応させることにより、*t*-ブチルジメチルシリルカルバメート基に高選択的、高収率で変換させることに成功した (Scheme 1; path a, b)。

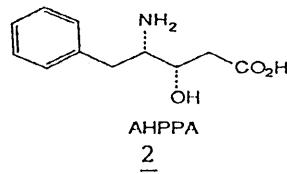
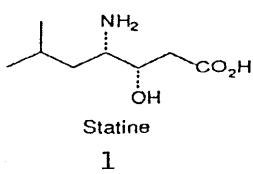
(Scheme 1; path a, b).



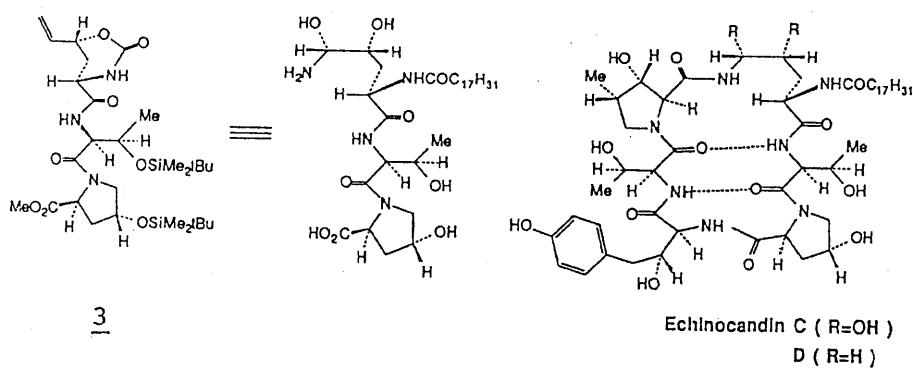
こうして得られたシリカルバメート類を用いることにより、以下のような4つの有機合成上有用な反応を見い出した。

- 1) シリカルバメート類のフッ素イオン処理によるアミン類の生成（中性条件下、高い化学選択性を有するウレタン型アミノ保護基類の脱保護法の開発；path c）。
  - 2) フッ素イオン存在下でのシリカルバメート類と種々のハロゲン化アルキルとの反応によるアルキルカルバメート類の簡便な合成（シリカルバメートを仲立ちとしたウレタン型保護基間の相互変換法の開発；path d）。
  - 3) 分子内O-アルキル化による環状カルバメート類の合成（Sn2型環状カルバメート化による水酸基の効率良い立体反転反応の開発；path e）。
  - 4) S<sub>N</sub>2'型環状カルバメート化反応（1, 2-または1, 3-アミノヒドロキシルシステムの立体選択性な不斉誘導反応の開発；path f）。

特にSN2'型環状カルバメート化反応により、高い1, 2-syn選択性が見い出されたことより、その応用として天然異常アミノ酸であるスタチン<sub>1</sub>とその類縁体<sub>2</sub>の高立体選択性的合成に成功した。



さらに、このSN2'型環状カルバメート化反応をキーステップの1つとして用いることにより、単純なトリペプチドから大環状リポペプチド抗生物質であるエキノカンジン類右半球の等価体3への変換に成功した。また、この過程において、ペプチドのコンフォメーションに由来する興味ある立体選択性も見い出すことができた。



## 論文の審査結果の要旨

N-カルボキシラートイオン類は一般に不安定で脱炭酸反応をし易く、これまで有機合成中間体として利用することはできなかった。この利用が可能になればペプチドなどの有機合成に非常に有用な手段になると期待される。本論文はシリルカルバメート類の選択的合成法を開発し、それらのN-カルボキシラートイオン等価体としての有用性を初めて明らかにしている。

先ず、アミノ保護基として一般的なt-ブトキカルボニル基やベンジルオキシカルボニル基を高選択的にt-ブチルジメチルシリルカルバメート基に変換する方法を見い出しシリルカルバメート類の適用性の広い合成法を確立している。次いで、合成したシリルカルバメート類の化学的性質を検討して、これらがアミン類、アルキルカルバメート類、環状カルバメート類ならびに立体選択的な1, 2-あるいは1, 3-アミノヒドロキシル系の合成に利用できることを見い出している。さらに、これらの反応を天然異常アミノ酸や大環状リポペプチド抗生物質の合成に応用しその有用性を実証している。

以上の研究は有機合成のみならずペプチド化学の発展に大いに寄与し得るものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。