

Title	Studies on the Asymmetric Synthesis of Amino Compounds by Using Ruthenium and Rhodium Complex Catalysts
Author(s)	渡邊, 昇治
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38836
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/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	わた なべ しょう じ 渡 邊 昇 治
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 4 1 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Studies on the Asymmetric Synthesis of Amino Compounds by Using Ruthenium and Rhodium Complex Catalysts (ルテニウムおよびロジウム錯体触媒を用いるアミノ化合物の不斉合成 に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 橋 俊 一 (副査) 教 授 苗 村 浩 一 郎 教 授 谷 一 英

論 文 内 容 の 要 旨

窒素の α 位に不斉点を持つ含窒素有機化合物は、有機合成化学のみならず生化学的な見地からも重要であり、これらを選択的に効率よく合成する方法の開発が望まれている。本論文は、不斉配位子を持つルテニウムおよびロジウム錯体触媒を用いる、ニトロンの高選択的不斉ヒドロシリル化反応の開発と、この反応を鍵とした光学活性 N-ヒドロキシルアミンおよび光学活性アミンの新しい合成戦略について記述したものである。本反応は新しい一般的な窒素の α 位の不斉導入反応として重要である。基質となるニトロンが第2アミンの触媒的酸化反応により容易に得られることも本反応の利点である。

第1章では、ニトロンの触媒的不斉ヒドロシリル化反応について概説するとともに、本研究の意義および目的について述べた。

第2章では、光学活性ロジウム錯体触媒を用いたニトロンの不斉ヒドロシリル化反応について述べた。本反応により対応するニトロンから温和な条件下で光学活性 N-ヒドロキシルアミンが最高 30% ee 不斉収率で得られた。本反応はニトロンの触媒的不斉反応の最初の例である。

第3章では、光学活性ルテニウム錯体触媒を用いるニトロンの不斉ヒドロシリル化反応について述べた。酸素親和力の高いルテニウム錯体を触媒に用いると、ニトロンの酸素原子が触媒に強く配位し反応中間体の立体化学を安定化するため、最高 91% ee の高い立体選択性で光学活性 N-ヒドロキシルアミンが得られた。本不斉導入反応は含窒素生理活性化合物の不斉合成に非常に有用で、従来その合成が困難であった α -アミノ酸の代謝拮抗物質として生理学的に重要な N-ヒドロキシ- α -アミノ酸や、植物アルカロイドであるイソキノリン類の不斉合成を行いその有用性および一般性の事例を示した。

第4章では、光学活性ルテニウム錯体触媒を用いるニトロンの不斉ヒドロシリル化反応の機構について述べた。本反応ではまず中間体としてシリルルテニウムヒドリド錯体が生成し、つづいてこれがニトロンと反応することが明らかとなった。また本反応の不斉発現の要因として、中間体のシリルルテニウムヒドリド錯体へニトロンが配位するときニトロンの酸素原子による金属への配位が、ニトロンのエナンチオ面区別に大きな役割をはたしていることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

窒素の α 位に不斉炭素を有する N-ヒドロキシルアミンおよびアミンは、医薬品等の生物活性物質の鍵構造として重要であり、これらを選択的に効率良く合成する方法の開発が望まれている。本論文は、第2アミンの酸化触媒反応により得られる ニトロンを、ルテニウムあるいはロジウム錯体触媒を用いて不斉ヒドロシリル化し、光学活性ヒドロキシルアミンを合成する方法を開発すると共に、これを鍵中間体として種々の含窒素化合物を合成する手法を提供したものである。

著者は、光学活性ロジウム錯体触媒を用いるニトロンの不斉ヒドロシリル化反応を見出し、光学活性ヒドロキシルアミンが得られることを示した。さらに、光学活性ルテニウム錯体触媒、例えば Ru_2Cl_4 [(S)-(-)-p-tolbinap] $_2$ (NEt_3)、を用いるニトロンの不斉ヒドロシリル化反応を開発し、高い不斉収率で光学活性ヒドロキシルアミンが得られることを明らかにした。さらに、 α -アミノ酸の代謝拮抗物質である光学活性 N-ヒドロキシ- α -アミノ酸や、植物アルカロイドのイソキノリン体の不斉合成を行うことによって本反応の有用性を明らかにした。この不斉反応は、まずシリルルテニウムヒドリド錯体が生成し、これにニトロンの挿入、還元的に脱離するという触媒サイクルによって起こることを明らかにすると共に、不斉発現の要因として、ニトロンの酸素原子の金属への配位が大きな役割を果たしていることを明らかにしている。

以上の結果は、ニトロンの不斉触媒反応の最初の例として、光学活性 N-ヒドロキシルアミン、およびアミンの一般的な合成法を提供し、有機合成化学の分野に大きく貢献するものであり、博士論文として価値あるものと認める。