



Title	Development of Oxidative Amination Utilizing Hypervalent Iodine Reagents Containing (Diarylmethylene)amino Groups
Author(s)	奥松, 大地
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96036
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (奥松 大地)	
論文題名	Development of Oxidative Amination Utilizing Hypervalent Iodine Reagents Containing (Diarylmethylene)amino Groups (ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を利用した酸化的アミノ化の開発)
論文内容の要旨	
本論文はジアリールメチレンアミノ基を導入可能な新規超原子価ヨウ素反応剤の合成とそれらを活用する酸化的アミノ化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、まず、含窒素化合物の重要性とそれらの合成において最も広く利用される炭素-窒素結合形成の代表的な形式について記し、酸化的アミノ化の有用性について述べた。次に、超原子価ヨウ素化合物の特徴と反応性について示し、酸化的な官能基導入における有用性について記述した。また、既存の窒素官能基を有する超原子価ヨウ素反応剤を用いた酸化的アミノ化の例と既存法の課題について言及し、第一級アミンに変換容易な窒素官能基を導入できる新たな反応剤の開発が望まれていることを述べた。最後に、ベンゾフェノンイミンおよびその誘導体をアミノ化剤として利用した反応例について示した。以上の背景をふまえて、本研究の作業仮説について示した。 第一章では、ジアリールメチレンアミノ基を有する新規超原子価ヨウ素反応剤 (DABXs) の合成について述べた。さらに、シリルケテンアセタールに対してDABXsを作用させることで酸化的アミノ化が進行し、α-アミノエステルが得られることを記述した。また、本反応はα-カルボニルラジカルおよびイミニルラジカルが関与するラジカル的な経路で進行することについて記載した。 第二章では、様々なカルボニル化合物から反応系中で容易に調製可能なリチウムエノラートに対してDABXsを作用させることで、α位アミノ化がワンポットで効率よく進行することについて述べた。本手法により、容易に変換可能な窒素官能基を有する多様なα-アミノカルボニル化合物の合成を達成した。 第三章では、DABXsの可視光励起を利用することで、カルボン酸をアルキル化剤として用いたアルケンの三成分アルキルアミノ化が進行することについて述べた。従来法ではカルボン酸の誘導体を事前調製して用いる必要があったが、本反応はカルボン酸を直接利用でき、簡便かつ一段階で複雑な骨格のアミンを合成することが可能であった。また、過渡吸収分光法を用いた分析により、DABXsは可視光励起によりイミニルラジカルとo-ヨード安息香酸ラジカルに分解することが判り、カルボキシラートの酸化過程にo-ヨード安息香酸ラジカルが寄与してい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。本研究においてジアリールメチレンアミノ基を有する新規超原子価ヨウ素反応剤 (DABXs) を利用した種々の酸化的アミノ化を開発し、多様な含窒素化合物の新規合成法を提供できたことを述べた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (奥 松 大 地)				
論文審査担当者	(職)	氏 名		
	主 査	教授	南 方	聖 司
	副 査	教授	林	高 史
	副 査	教授	櫻 井	英 博
	副 査	教授	桑 畑	進
	副 査	教授	藤 内	謙 光
	副 査	教授	今 中	信 人
	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				
本論文はジアリールメチレンアミノ基を導入可能な新規超原子価ヨウ素反応剤の合成とそれらを活用する酸化的アミノ化の開発を目的としたものであり、主な成果を以下に要約する。 (1) まず、ジアリールメチレンアミノ基を有する新規超原子価ヨウ素反応剤 (DABXs) の合成に成功している。さらに、シリルケテンアセタールに対して DABXs を作用させることで酸化的アミノ化が進行し、α-アミノエステルが得られることを見出している。反応機構調査の結果から、本反応は α-カルボニルラジカルおよびイミニルラジカルが関与するラジカル的な経路で進行することを明らかにしている。 (2) 様々なカルボニル化合物から調製したリチウムエノラートと DABXs を作用させることで、α 位アミノ化がワンポットで効率よく進行することを見出している。本手法により、容易に変換可能な窒素官能基を有する多様な α-アミノカルボニル化合物の合成を達成している。 (3) DABXs の可視光励起を利用することで、カルボン酸をアルキル化剤として用いたアルケンの三成分アルキルアミノ化が進行することを見出している。従来法ではカルボン酸の誘導体を調製して用いる必要があったが、本反応はカルボン酸を直接利用でき、簡便かつ一段階で複雑な骨格のアミンを合成することに成功している。また、過渡吸収分光法により、DABXs は可視光励起によりイミニルラジカルと σ-ヨード安息香酸ラジカルに分解することや、カルボキシラートの酸化過程に σ-ヨード安息香酸ラジカルが寄与していることも明らかにしている。 以上のように、ジアリールメチレンアミノ基を有する新規超原子価ヨウ素反応剤 (DABXs) を開発し、それを利用した種々の酸化的アミノ化を達成している。生物活性物質や天然物には窒素原子を含むものが非常に多く存在することを鑑みると、本研究は医薬品の合成に貢献することが期待される。さらに、本研究において得られた知見は、今後の超原子価ヨウ素反応剤を用いる酸化的アミノ化に対して新たな指針を与え、有機合成の更なる発展に寄与するものと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。				