

氏名	上土 栄治
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博 甲 第 1939 号
学位授与の日付	平成11年3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科システム科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on the Generation of Iminium Ion and Its Application to Organic Syntheses (イミニウムイオンの発生法とその有機合成的応用に関する 研究)
論文審査委員	教授 齋藤 清機 教授 虎谷 哲夫 教授 山田 秀徳

学位論文内容の要旨

○ 新規なイミニウムイオン発生法とその合成的応用

γ -位にアミノ基を有する α, β -不飽和カルボニル化合物に対し四塩化チタンを作用させるとイミニウムイオン中間体が発生し、求核剤としてケテンシリルアセタール (KSA)、および様々なアルキルメタルを反応させると、いずれの場合も短時間で良好な収率で反応が進行することを見出した。特に KSA の場合、四塩化チタンを触媒的 (20 mol%) に用いても付加反応が完結した。

○ 二価のパラジウム塩を用いたエナミン類の芳香族化反応

環状エナミンに対し、トリエチルアミン存在下、二当量の $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ を室温で作用させると、パラジウム化イミニウムイオンが生成し、最終的にアニリン誘導体が高収率で生成することを見いだした。

○ ピロリジン触媒を用いたアルデヒドのホモカップリングおよびケトンとのクロスカップリング反応によるエナール及びエノンの効率的合成

室温で様々なアルデヒドのトルエン溶液に触媒量 (20 mol%) のピロリジンと安息香酸 (10 mol%) を加えると対応する E 型のエナールが高収率で得られることを見いだした。

論文審査結果の要旨

上土栄治氏は、有機合成の中でも極めて重要な位置を占めるイミニウムイオンの発生法とその有機合成化学的応用に関する研究に取り組み、幾つかの重要な知見を得ている。第一に、アシルアミノ基を β -位に有する α,β -不飽和カルボニル化合物を基質として設計し、これに触媒量の四塩化チタン共存下、求核剤としてケテンアセタールを反応させると、 β -位で炭素-炭素結合を形成した生成物が非常に高い収率で得られることを見出した。本反応の反応機構を推定し、核磁気共鳴スペクトル及び合理的な追加実験を行うことによってそれを検証し、ルイス酸としての四塩化チタンの役割および中間体としてのイミニウムイオンの構造を明らかにしている。

第二に、同氏は、シクロヘキサノンから調製したエナミンと塩化パラジウムを反応させるとイミニウムイオン構造を含む σ -パラジウム中間体の生成とその β -脱離、引き続きエナミンの生成と上記の最初の二つの反応の繰り返しと脱プロトン化によって、最終的に芳香族アミンが生成することを見出した。これは、芳香族アミン類の合成法として全く新しい方法であり極めて興味深い。加えて、本反応過程と σ -パラジウム中間体の炭素-炭素二重結合に対する挿入反応を組み込んだ、鎖状エナミンを一挙に芳香族アミン類へ変換する合成法も確立した。

第三に、同氏は、触媒量のピロリジンと脂肪族アルデヒドの反応が、イミニウムイオン発生法として有効であり、そのイミニウムイオンとアルデヒドのエノール体とのマンニッヒ型反応が極めて選択的に進行すること、および生成物の逆マイケル反応によってピロリジンが脱離し触媒として再生されることを明らかにし、伝統的な反応に全く新しい価値観を導入した。

新しい三種類の反応の発見を含む上土栄治氏のこれらの業績は、多大な知的財産と正確かつ合理的な反応設計及び基質設計の結果初めて可能になるものと判断され、同氏が博士の学位に値するものであると認める。