

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 10583号
------	--------------

氏 名 木下 奈津子

論文題目

Chemistry of Chiral Arylaminophosphonium Barfates as Ionic
Brønsted Acid Catalysts

(イオン性ブレンステッド酸触媒としてのキラルアリールアミノホス
ホニウムバフェートの化学)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	大井 貴史
委員	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	准教授	浦口 大輔
委員	名古屋大学	教授	伊丹 健一郎

論文審査の結果の要旨

木下奈津子君提出の論文「Chemistry of Chiral Arylamino-phosphonium Barfates as Ionic Brønsted Acid Catalysts(イオン性プレステッド酸触媒としてのキラルアリールアミノホスホニウムバフェートの化学)」は、プレステッド酸が電荷を持つことによって発現しうる特徴的な触媒機能に着目し、これを利用した立体選択的結合形成反応の実現を目指して行った研究をまとめたものであり、全四章によって構成されている。

第一章では、これまでに精力的な研究がなされている非イオン性プレステッド酸の触媒機能について述べ、その後、非イオン性の酸と比較してイオン性プレステッド酸に期待される機能とこれに関する研究の進捗状況、それを踏まえた研究の目的、本論文の構成および概要を述べている。

第二章では、イオン性プレステッド酸である光学活性アリールアミノホスホニウムバフェートとアキラルな塩基の協働触媒系を用いた高エナンチオ選択的なチオ共役付加反応について述べている。また、得られた生成物を生理活性が期待される光学活性タウリン誘導体および β -サルタムへと誘導し、本触媒系の合成化学的価値を示した。

第三章では、光レドックス触媒と光学活性アリールアミノホスホニウムバフェートを触媒とする N-スルホニルイミンの α -アミノメチル化を高エナンチオ選択的に実現している。反応機構の解析により、本反応はアニオンラジカルを経て進行していることを明確にし、高い反応性を有することからこれまで非共有結合性の相互作用を介して制御することが困難であると考えられてきたアニオンラジカルの制御がキラルなホスホニウムイオンにより実現可能であることを示した。また、非イオン性の酸を用いた場合には本反応は効率的に進行しなかったことから、本反応はイオン性プレステッド酸の静電的相互作用と水素結合を介した強いアニオン認識能を利用したものであると結論づけている。

第四章では、イオン性プレステッド酸を広範な分子変換反応に適用することを目的に、より高い酸性度を有するホスホニウムバフェートの創製を行い、リン原子上により電気陰性度の高い酸素原子を導入した分子を新たに設計・合成している。ピナフチルの軸不斉とリン原子を中心とする剛直なスピロキラリティによるプロトン周辺の不斉環境および触媒機能評価の過程で見出した酸性度から予測される以上の高いプロトン供与能に着目し、アミノ酸から誘導したケテンジシリアルセタールの触媒的不斉プロトン化反応を高エナンチオ選択的に実現した。

以上のように本論文では、酸触媒の基本的な機能である電氣的に中性の分子の活性化、アニオン認識、そしてプロトン供与能の三種類の機能におけるイオン性プレステッド酸の特徴的な触媒機能に着目し、これらの特性をいかした反応系の開発に成功している。特に、アニオンラジカルの制御はアミノホスホニウムイオンが備える静電的相互作用と水素結合の協働による強いアニオン認識能を利用しなければ実現できない反応系であり、イオン性プレステッド酸ならではの反応として特筆できる。また、イオンラジカルをキラルな対イオンによって制御できることを示したことは、学術的に極めて興味深い結果であると言える。よって本論文提出者、木下奈津子君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。