

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10585 号
------	-----	-----------

氏 名 堤 亮祐

論 文 題 目

Development of Catalytic Asymmetric Payne-Type Oxidations under the Catalysis of Chiral Triaminoiminophosphoranes
(キラルトリアミノイミノホスホランを触媒とする不斉ペイン型酸化反応の開発)

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	西山 久雄
委員	名古屋大学	教授	西川 俊夫
委員	名古屋大学	准教授	浦口 大輔

論文審査の結果の要旨

堤亮祐君提出の論文「Development of Catalytic Asymmetric Payne-Type Oxidations under the Catalysis of Chiral Triaminoiminophosphoranes (キラルトリアミノイミノホスホランを触媒とする不斉ペイン型酸化反応の開発)」は、触媒的不斉 Payne 型酸化反応の創出とこれを利用する光学活性 N-スルホニルオキサジリジン合成法の開発に関する研究をまとめたものであり、全三章で構成されている。

第一章では、有機超塩基であるトリアミノイミノホスホランの性質とその有機合成への適用について概観し、所属研究室で開発した光学活性トリアミノイミノホスホラン触媒を用いる不斉合成の例についてまとめられている。次に、単独では酸化力が不十分な過酸化水素は、通常活性化を受けることで有機合成に用いられることに言及し、有機分子触媒を用いる過酸化水素による不斉酸化反応について例を挙げて概説している。さらに、このような過酸化水素の活性化という観点から、光学活性トリアミノイミノホスホランが過酸化水素を用いた触媒的酸化反応に適用できる可能性に着目し、塩基触媒存在下、過酸化水素とニトリルから有機過酸と同等の酸化能を有するペルオキシイミデートを発生させて用いる(触媒的 Payne 型酸化反応)という着想に至った経緯が説明されている。その後、研究内容を要約し、本論文の構成を示している。

第二章では、触媒的 Payne 型酸化のシステムを利用し、過酸化水素による N-スルホニルイミンの触媒的不斉酸化反応を達成している。最初に、トリアミノイミノホスホラン触媒存在下、過酸化水素のみを用いると望みの反応がほとんど進行しない一方で、量論量のトリクロロアセトニトリルの添加が反応の効率を顕著に改善することを見出し、塩基触媒を用いる Payne 型酸化反応が可能であることを実証した。次に触媒構造と反応条件を種々検討することで、光学活性 N-スルホニルオキサジリジンを高エナンチオ選択的かつ広い基質一般性で合成することに成功している。また、本反応を α 位に不斉点を有するラセミ体の脂肪族イミンに対して適用することで、基質の一方のエナンチオマーのみを選択的に反応させ、速度論的光学分割を行えることを見出した。さらに、オキサジリジンが持つ酸素・窒素原子転移能を利用し、生成物を複雑な骨格を持つ化合物へと誘導することで、本反応の合成化学的意義を明確に示している。

第三章では、上記の N-スルホニルイミンの酸化反応の反応機構について詳細な検討を行い、本反応が確かに Payne 型の機構で進行していることを明らかにしている。論文提出者は、反応条件を最適化する過程で観測した副反応について考察を行うことで、想定される過酸化水素とトリクロロアセトニトリルから生じるペルオキシイミデートによって進行する Payne 型酸化の経路とは別に、過酸化水素とイミンとの直接反応により生成した中間体がトリクロロアセトニトリルと反応して進行する経路が存在する可能性に気づいた。しかし、NMR による詳細な検討の結果、後者の経路は実際の反応系では存在しないことを明らかにし、当初の想定通り、反応が Payne 型酸化の機構で進行していることを確かめている。

以上のように本論文では、キラル塩基を用い、過酸化水素とニトリルから有機過酸に匹敵する酸化活性を持つペルオキシイミデートを触媒的に発生させ制御できることを実証し、過去に例のない触媒的不斉 Payne 型酸化反応を実現している。そのメカニズムに関しても入念に調べられており、この戦略に基づく新たな触媒的不斉酸化反応の開発が促進されることが大いに期待される。このように本研究は学術的に重要であるのみならず、開発に成功した光学活性 N-スルホニルオキサジリジンの合成法は合成化学的価値が高く、工業的にも寄与するところが極めて大きい。よって、本論文提出者、堤亮祐君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。