

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10586号
------	-----	----------

氏 名 中村 慎司

### 論文題目

Chemistry of Chiral Phosphonium Nitronates: Application to Highly Stereoselective Transformations

(キラルホスホニウムニトロナートの化学：高立体選択的化学変換への応用)

### 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	教授	山本 芳彦
委員	名古屋大学	准教授	浦口 大輔

## 論文審査の結果の要旨

中村慎司君提出の論文「Chemistry of Chiral Phosphonium Nitronates: Application of Highly Stereoselective Transformations (キラルホスホニウムニトロナートの化学: 高立体選択的の化学変換への応用)」は、強塩基性のトリアミノイミノホスホランの共役酸であるテトラアミノホスホニウムイオンが、ニトロナートに対して二重水素結合を介して高い認識能を示すことに着目し、ニトロアルカンを求核種とする高立体選択的な新規結合形成反応を通じた、触媒的なキラル素子合成プロセスの開発に関する研究をまとめたものであり、全五章によって構成されている。

第一章では、ニトロ化合物の合成化学的な有用性を述べ、これまでに達成されたニトロアルカンを求核種とする触媒的不斉反応を例示した後、従来の有機塩基触媒の特徴と問題点を概説している。さらに、所属研究室で開発された強塩基性トリアミノイミノホスホランの特徴とその適用例及び本研究の目的、本論文の構成並びに概要を述べている。

第二章では、トリアミノイミノホスホランを用いた触媒的 Henry 反応における触媒機構を、低温での NMR 測定を駆使することで解明し、反応中間体であるホスホニウムニトロナートの溶液中での姿を明らかにしている。また活性種であるイミノホスホランの単結晶を得て、その三次元構造の解析に成功している。

第三章では、イミノホスホランを触媒とするイナールへの高アンチ選択的な直截的不斉 Henry 反応を開発し、既存の方法では合成が難しいアンチ体のキラルアミノアルコールの前駆体であるニトロプロパルギルアルコールを与える新たな手法を確立している。本反応において、溶媒の THF に対して少量の DMF を添加することで効率的に目的の生成物が得られることを見出すとともに、用いるイナールにより必要な DMF の添加量が異なることも合わせて明らかにし、これがイナールあるいは生成するアルコキシドの電子状態に起因することを示した。また本反応で得られるアンチ体のキラルニトロプロパルギルアルコールを用いて、生物活性物質である (+)-Xestoaminol C 及び (-)-Codonopsinine 類の短段階合成を行い、本手法の合成化学的な有用性を明確にしている。

第四章では、近接した位置にニトロ基、ヒドロキシル基、エステル基を有する多官能性キラル素子を与えるピルビン酸エステルへの触媒的不斉 Henry 反応を開発し、従来の手法では合成が困難なキラル四置換炭素を含む連続する不斉中心を有するニトロアルコールの効率的な合成プロセスを確立している。

第五章では、ニトロアルカンの不斉  $\alpha$ -アルキル化を、テトラゾリルビニルスルホンへのニトロアルカンの高立体選択的な共役付加反応と、テトラゾリルスルホニル基を足掛かりとする Julia-Kocienski オレフィン化を組み合わせた 2 段階プロセスにより実現している。また、本プロセスのオレフィン化において、低極性溶媒と嵩高い塩基を用いることで、光学純度を保ったままキラル  $\alpha$ -アリルニトロアルカンが得られることを見出し、ビニルスルホンからキラル  $\alpha$ -アリルニトロアルカンへのワンポット合成にも成功した。

以上のように本論文では、ニトロ化合物の合成化学的な有用性とテトラアミノホスホニウムイオンの高いニトロナート認識能に着目し、ニトロアルカンを用いた高立体選択的な結合形成反応による官能性キラル合成素子を効率的に与える触媒のプロセスを開発しており、工業的に寄与するところは極めて大きい。また各プロセスの開発を通して、イミノホスホラン分子の有機強塩基触媒としての合成化学的力量を明らかにしたことは、学術的にも高く評価できる。よって本論文提出者、中村慎司君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。