

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 11024号
------	-----	----------

氏 名 小柳津 圭吾

### 論文題目

Strategy for Vinylogous Nitronate Generation for Highly Selective Aza-Henry Reactions Catalyzed by Chiral Ammonium Betaine  
(ビニログスニトロナートの生成に立脚したキラルアンモニウムベタインを触媒とする高選択的アザHenry反応)

### 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	北村 雅人
委員	名古屋大学	准教授	浦口 大輔

## 論文審査の結果の要旨

小柳津圭吾君提出の論文「Strategy for Vinylogous Nitronate Generation for Highly Selective Aza-Henry Reactions Catalyzed by Chiral Ammonium Betaine(ビニログスニトロナートの生成に立脚したキラルアンモニウムベタインを触媒とする高選択的アザ Henry 反応)」は、これまで触媒の利用が困難であったビニログスニトロナートに注目し、置換基間の立体反発による分子ひずみを持つニトロオレフィンを利用した新たなビニログスニトロナート生成戦略と、それを用いたキラルアンモニウムベタインを塩基触媒とする反応開発に関する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、これまでに報告されているニトロ化合物を用いた不斉反応、キラルアンモニウムベタインの有機分子触媒としての特徴を述べ、その後、キラルなニトロオレフィンを与え得る求核種であるビニログスニトロナートを発生させるための戦略、本研究の目的、本論文の構成及び概要を述べている。

第二章では、ニトロ基と $\beta$ 位の置換基の間に立体反発によるひずみが内在する $\beta$ ,  $\beta$ -二置換ニトロオレフィンにアンモニウムベタインを作用させることでビニログスニトロナートが生成することを見出し、これを求核種とする高立体選択的アザ Henry 反応を実現している。このとき反応はほぼ完全に $\alpha$ 位選択的に進行することが明らかとなった。また、種々の検証実験から、アンモニウムベタインが確かに塩基として働き、ビニログスニトロナートを経て反応が進行していることを示唆する結果を得ている。さらに、分子ひずみを持たない $\beta$ -一置換ニトロオレフィンからはビニログスニトロナートが生成しないことを確認した。

第三章では、 $\beta$ ,  $\beta$ -二置換ニトロオレフィンと同様の分子ひずみを持つ $\alpha$ ,  $\beta$ -二置換ニトロオレフィンを基質として用いたときに、ニトロ基の $\alpha$ 位に置換基を有するビニログスニトロナートが生成し、これを求核種とするイミンへの付加反応が、より立体的に込み合った $\alpha$ 位のみで進行するため、4級-3級の連続不斉炭素中心を持つアザ Henry 付加体が立体選択的に得られることを見出している。さらに、反応生成物を $\alpha$ ,  $\beta$ -ジアミノ酸へと簡便に誘導することで、ビニログスニトロナートを求核剤とする分子変換の合成化学的価値を示した。

第四章では、 $\alpha$ -アリーールニトロメタンに塩基を作用させることで生じるニトロナートの構造がビニログスニトロナートに類似している点に着眼し、 $\alpha$ -アリーールニトロメタンを求核剤とする不斉アザ Henry 反応の開発に取り組んでいる。その結果、キラルアンモニウムベタインを触媒とすることで、多様なアリーール置換基を持つアザ Henry 付加体が高効率かつ高立体選択的に得られることが明らかとなった。さらに、反応生成物が重要な合成素子であるキラル 1,2-ジアリールエチレンジアミンに簡便に変換できること、グラムスケールで本反応を行っても反応活性や立体選択性が損なわれないことを確認し、本反応系がキラル 1,2-ジアリールエチレンジアミンの供給に貢献し得ることを実証した。

以上のように本論文では、分子ひずみを持つニトロオレフィンに注目し、これにキラルアンモニウムベタインを作用させることでビニログスニトロナートが生成することを見出した。さらに、生成したニトロナートが、イミンとの付加反応においてほぼ完全な $\alpha$ 位選択性と高立体選択性を示すことを明らかにした。これらの分子変換は、これまで触媒反応に用いられることのなかったビニログスニトロナートをはじめて求核種として利用したものであり、また得られた反応生成物から有用化合物へ変換できることも確認しており、学術的、工業的にも寄与することが大きい。よって本論文提出者、小柳津圭吾君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。