

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11443 号
------	---------------

氏 名 木津 智仁

### 論文題目

Asymmetric Catalyses of Chiral Ionic Brønsted Acid Possessing  
Weakly-Coordinating Anion  
(非配位性アニオンを持つイオン性キラルブレンステッド酸を触媒  
とする不斉合成)

### 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	山口 茂弘
委員	名古屋大学	准教授	浦口 大輔

## 論文審査の結果の要旨

木津智仁君の提出論文「Asymmetric Catalyses of Chiral Ionic Brønsted Acid Possessing Weakly-Coordinating Anion (非配位性アニオンを持つイオン性キラルブレンステッド酸を触媒とする不斉合成)」は、非配位性アニオン(WCAs)を備えたイオン性Brønsted酸触媒の特異な機能に着目し、非イオン性化学種の認識に基づく触媒的立体制御反応の開発を通じて分子構造と機能の関係についての理解を深め、キラルな非配位性アニオン触媒の創製を目指した研究をまとめたものであり、全六章で構成されている。

第一章では、WCAsと、もう一つの鍵であるイオン性Brønsted酸触媒の概念の提唱から発展の経緯を代表的な構造・反応を交えながら俯瞰している。また、その特性を生かした直接的で触媒的な立体制御反応開発の可能性について言及し、制御に用いたキラルなイオン性Brønsted酸、ホスホニウムバフェートを用いた実際の研究について概要をまとめている。

第二章は、WCAsを持つホスホニウム塩によって高い選択性を与えることが見出されているアザ共役付加反応の基質を、二か所の共役付加受容部位を持つニトロエナインへと展開している。生成物のβ付加体は、様々なキラル化合物に変換可能な有用な合成中間体である。

第三章では、可視光増感剤-イオン性酸協働触媒系を利用することでN-スルホニルイミンのラジカル的アミノメチル化反応の立体制御を実現している。電気化学・分光学的測定の結果より、外部酸化還元剤を必要としないレドックスニュートラルなラジカルカップリング反応であり、キラルホスホニウムが水素結合を介しアニオンラジカルを精密に制御していることを明らかにしている。アニオンラジカルはユニークな反応性を持つ一方で不斉合成への応用例はなく、立体制御法確立の可能性を伺わせる本法の合成化学的価値を示している。

第四章は、イオンラジカル生成と消滅を絶えず伴うレドックスニュートラルな反応系においては、イオンラジカル生成順序が交換可能であることを実証している。このような反応系は他に知られておらず、学術的に価値が高い。トリメチルシリル基を導入したアミンを基質とすることでアミンの酸化電位を下げると同時に、脱プロトン化を脱シリル化で代替することが本反応実現の鍵となっている。

第五章では、酸性度を高めたキラルホスホニウムバフェートを触媒とするα-ヘテロカルボン酸から誘導したケテンジシリルアセタールへの立体選択的プロトン化反応を実現している。これにより、ラセミ化容易な高い酸性度のプロトンを持つキラルなカルボン酸類の合成を可能にするとともに、反応機構について詳細に検討し、イオン性の酸に特有のプロトン解離の影響とその排除法を確立している。

第六章では、WCAsの対イオンとしての利用という従来の枠を超えた新規機能の創製を鑑み、キラルなWCAsの設計・合成に引き続き、反応性カチオン種の直接的立体制御に挑んでいる。従来のキラルボレートは結合の可逆性により高い安定性の確保は困難であったが、独自に設計した剛直な四座型キラル骨格を用いてこれを克服し、プロトン塩を単離することでキラルBrønsted酸としての機能を賦与している。また、これを酸触媒とするエポキシドの開環付加反応において良好な立体選択性を獲得できること示し、今後のさらなる発展を期待させる予備的な結果を得ている。

以上のように本論文では、WCAsを持つキラルなホスホニウム塩の水素結合を介した特異な立体制御能を明らかにした。これは、WCAsの高い非配位性によって初めて発現し得る。また、キラルなWCAsによる様々な反応性カチオン制御の可能性を示したことは、これまで乏しかったカチオンを経由する立体選択的合成反応を開拓する上での要となり得る。よって本論文提出者である木津智仁君は、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。