

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11913 号
------	---------------

氏 名 伊藤 崇希

論文題目

Chemistry of Chiral Ionic Phosphorous Compounds: Generation of Phosphonium Phosphites and Development of Hexacoordinating Phosphate Salts

(キラリイオン性リン化合物の化学:ホスホニウムホスファイトの生成と6配位ホスフェイト塩の創製)

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

伊藤崇希君提出の論文「Chemistry of Chiral Ionic Phosphorous Compounds: Generation of Phosphonium Phosphites and Development of Hexacoordinating Phosphate Salts (キラルイオン性リン化合物の化学: ホスホニウムホスファイトの生成と6配位ホスフェイト塩の創製)」は、イオン性リン化合物に着目し、特にアニオン性リン化合物が有する反応性やイオン性有機分子触媒としての機能に関する新たな知見の収集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、広く研究されてきた中性リン化合物の化学とカチオン性リン化合物に関する最近の動向を述べた後、これらと比較して知見の少ないアニオン性リン化合物に期待される反応性や機能に関連する研究の進捗状況、それを踏まえた研究の目的、本論文の概要について述べている。

第二章では、これまで平衡におけるその互変異性体の寄与率が低いため、存在が提案されながらも研究が極めて難しかったジアルキルホスファイトイオンに着目し、分光学的および合成化学的にその存在及び反応性を明らかにしたことを詳述している。高反応性化学種であるホスファイトイオンの存在と反応への関与を明示したことは、リンを求核種とする化学の発展に大きく寄与し得る。

第三章では、ジアルキルホスファイトイオンの極めて高い反応性の利用に基づいた、反応性の低さや避けがたい副反応により難しかったケトン類への高エナンチオ選択的付加反応の達成に関して述べている。本反応生成物は多様な構造修飾を可能とする三重結合部位を備えた α -四置換キラルリン酸誘導体であり、有用なキラル合成素子となり得るため、ここで得られた結果は、本触媒系の合成化学的価値を示すものといえる。

第四章では、キラルアニオン性有機分子触媒を広範な分子変換反応へ適用することを目的に、新しい構造の6配位アニオン性リン化合物の設計・合成およびその機能評価について述べている。リン原子の高配位化現象に着目した独自の合成法により得られた新規キラル6配位ホスフェイトイオンは先例の無い2つの3座配位子からなる骨格を有しており、直行する2つの配位子が形成する独特のキラルな反応場は興味深い。実際、アルデヒドとピロロアニリンの触媒的不斉Pictet-Spengler型反応において選択性の発現を確認したことで、これまで未知であった6配位ホスフェイトイオンのアニオン性分子触媒としての潜在能力を実証している。

以上のように本論文では、未知の部分が多いアニオン性リン化合物の特性や潜在能力に着目し、それらを実験的に明らかにしている。特に光学活性6配位ホスフェイトイオンのアニオン性有機分子触媒としての機能開拓は、これまでキラルリン酸エステル構造に依存してきた光学活性アニオン触媒の分野を大きく発展させるものであり、学術的に興味深い。よって本論文提出者、伊藤崇希君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。