

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11968 号
------	---------------

氏 名 鳥居 雅弘

### 論 文 題 目

Molecular Transformations Utilizing the Intrinsic Functions of Intramolecular Ion Pairs as Bifunctional Organic Base Catalysts  
(分子内イオン対型分子に内在する二官能性有機触媒の機能を利用した分子変換反応の開発)

### 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	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

鳥居雅弘君の提出論文「Molecular Transformations Utilizing the Intrinsic Functions of Intramolecular Ion Pairs as Bifunctional Organic Base Catalysts (分子内イオン対型分子に内在する二官能性有機触媒の機能を利用した分子変換反応の開発)」は、分子内イオン対型分子を塩基として作用させれば、分子内イオン対型分子の共役酸による水素結合とクーロン力を介して求核種を精密に制御できる二官能性有機塩基触媒としての機能を発現し得ることに着目し、これを戦略的に利用した触媒的分子変換反応の開発を目指した研究をまとめたものであり、全四章で構成されている。

第一章では、アニオン性求核種を制御するための手法としてキラル塩基触媒および相間移動触媒について説明し、さらに、高い立体選択性を獲得するための鍵となる基質との多重相互作用を組織できる二官能性有機塩基触媒の化学について言及している。中でも、分子内イオン対型分子の触媒としての機能について具体的に示した後、本博士論文の概要についてまとめている。

第二章は、従来の触媒系では、3位にアリアル基を導入したモノ置換オキシインドールの高立体選択的なMannich反応が困難であったという課題に対して、アニオン性求核種を水素結合とイオン間力の二重相互作用で高度に認識できる分子内イオン対型分子であるキラルアンモニウムベタインを利用するというアプローチで解決を図っている。その結果、Mannich付加体を極めて高い立体選択性で獲得することに成功し、ひとつの有望な反応系を確立した。

第三章は、医薬品などにも普遍的にみられる構造であるヒドロキノリンの触媒的不斉合成法の開発を達成した内容である。これまでヒドロキノリンへの不斉炭素の導入は環化反応を利用した手法の開発に主眼が置かれており、ラセミ体のヒドロキノリン骨格への官能基導入を狙った試みは非常に限られていた。この課題に対して、キラルアンモニウムベタインを触媒として3位に電子求引性基を有する3-ニトロヒドロキノロンから水素結合によって構造が保たれた求核的なキラルイオン対を発生させ、引き続き結合形成段階を精密に制御するという方法論で取り組んでいる。その結果、窒素上をベンジル基で保護した3-ニトロヒドロキノロンとN-Bocアルジミンがベタイン触媒存在下で効率よく、しかも高立体選択的に反応することを見出している。

第四章では、これまでの研究で得られた分子内イオン対型触媒の知見から着想を得て、カチオン部位に一電子受容基を備えた新たなベタイン分子を設計・合成し、オキシインドールからオキシインドールラジカルエノラート化学種を効率よく発生させる触媒として働くことを明らかにしている。ベタイン型電子移動触媒はオキシインドールのホモカップリング反応において、塩基と一電子移動分子を用いた二元系触媒系よりもはるかに高い触媒活性を示した。さらに、本反応の詳細な機構解析を行い、新規ベタイン分子による脱プロトン化反応と一電子移動が協奏的に進行するPCET機構で反応が進行することを見出した。

以上のように本論文では、分子内にイオン対をもつ分子の構造的特徴を活かすことで創薬分野において重要な骨格である様々な求核種を制御し、触媒的不斉官能基化に成功した。また、新たな分子内イオン対型分子として電子移動分子を創製することで、ラジカル種を効率的に発生させる触媒機能を引き出し、分子内イオン対型分子の構造的優位性を学術的にはっきりと示した。故に、有機合成化学・触媒化学において顕著な貢献を果たした本論文提出者は、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。