

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12271 号
------	---------------

氏 名 佐々木 仁嗣

論文題目

Structural Editing of Chiral Ion Pairs Consisting of 1,4,6,9-tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonane Skeleton Directed toward Application for Catalysis

(触媒的利用を志向した1,4,6,9-tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonaneを主骨格とするキラルイオン対の構造制御)

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	山下 誠
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

佐々木仁嗣君の提出論文「Structural Editing of Chiral Ion Pairs Consisting of 1,4,6,9-Tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonane Skeleton Directed toward Application for Catalysis (触媒の利用を志向した1,4,6,9-tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonaneを主骨格とするキラルイオン対の構造制御)」は、有機分子触媒の基本骨格として1,4,6,9-tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonaneを取り上げ、カチオン型触媒であるキラルテトラアミノホスホニウムイオンの反応性アニオン種制御能を利用した立体選択的な分子変換法の開発と、アニオン型触媒であるキラル6配位ホスフェイト塩の設計、合成、構造解析およびBrønsted酸触媒としての機能評価を行い、全5章で構成されている。

第一章では、これまでに開発されてきた有機分子触媒が、構造に立脚した性能を十分に活かすことで、独特の機能を発現していることを示している。その中で、1,4,6,9-tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonaneを母骨格とした異なる機能を有するテトラアミノホスホニウム塩と6配位ホスフェイト塩について要約し、本論文の構成を示している。

第二章では、テトラアミノホスホニウムイオンの高いアニオン制御能を利用して、ニトロナート種を介したテトラゾリルビニルスルホンに対する立体選択的共役付加反応とJulia-Kocienskiオレフィン化反応とを組み合わせることで、間接的ではあるがこれまで困難とされてきたニトロアルカンの α 位アルキル化反応を実現している。この成果によって、キラルアミン合成に新しい手法を提供することができたといえる。

第三章では、これまでイオン反応への利用が一般的ではなかったアレンを親電子種として取り上げ、イミノホスホラン分子を用いたエノラートの共役付加反応における、立体選択性の多重制御能力を利用した共役付加反応を実現している。また、これまでほとんど検討されてこなかった、アレンの軸不斉が生成物の立体に与える影響に関して調べた結果、動的速度論的光学分割に関わる反応であることを明らかにしている。

第四章では、キラルイオン対触媒の現状としてカチオン性触媒による反応性アニオン種の制御に関する知見が数多くあるのに対し、アニオン性触媒によるカチオン種の制御に関する研究は未だ歴史が浅く、特定の触媒骨格に依存している点を挙げ、新たな戦略として5価6配位型リン原子を中心にもつ新規キラルホスフェイトイオンの設計と合成を行っている。具体的には、テトラアミノホスホニウムイオンに着目し、分子内求核攻撃によるリン原子の高配位化を利用したホスフェイトイオンの合成を達成している。また、Pictet-Spengler型反応を介して、本分子のキラルイオン対触媒としての十分な力量を示している。

第五章では、前項と同様の2つのキラルな三座配位子によって構築される6配位リンイオンを合成し、その構造と性質を調査している。その結果、2つのNH基をもつホスホニウムイオンから導かれた高配位リン化合物は、2つの窒素原子がプロトン化された6配位ホスホニウムイオンとなることを解明している。また、適切な塩基を用いることで段階的に脱プロトン化できることが判明し、6配位リン化合物の新たな性質を明らかにしている。

以上のように本論文では、有機分子触媒の主骨格として1,4,6,9-tetraaza-5 λ^4 -phosphaspiro[4.4]nonaneを取り上げ、分子修飾によってまったく異なる性能を有する触媒への展開を達成している。この成果は、触媒の母骨格そのものに着目し、その機能を引き出す戦略の有用性を示し、新たな分子触媒の開発方針を打ち出すものであり、より広範な有機反応系の開発へ波及するものであると考えられる。よって本論文提出者、佐々木仁嗣君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。