

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12272 号
------	---------------

氏 名 田中 直也

### 論文題目

Development of Stereoselective Transformations Triggered by  
Catalytic Generation of Oxyanions under the Catalysis of Chiral  
Triaminoiminophosphoranes  
(キラルトリアミノイミノホスホランによるオキシアニオンの触媒的生成を鍵とした立体選択的分子変換法の開発)

### 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	石原 一彰
委員	名古屋大学	教授	西川 俊夫
委員	名古屋大学	准教授	浦口 大輔

## 論文審査の結果の要旨

田中直也君の提出論文「Development of Stereoselective Transformations Triggered by Catalytic Generation of Oxyanions under the Catalysis of Chiral Triaminoiminophosphoranes (キラルトリアミノイミノホスホランによるオキシアニオンの触媒的生成を鍵とした立体選択的分子変換法の開発)」は、従来反応形式が狭隘であったオキシアニオンを求核剤とする立体選択的分子変換に焦点を当て、所属研究室で開発されたキラルトリアミノイミノホスホランの高い塩基性と立体制御能に基づいたオキシアニオンを用いる新規反応の開発に関する研究をまとめたものであり、全4章で構成されている。

第一章では、アニオンの求電子種に対する付加反応を制御するために利用されてきたカチオン性キラル有機分子触媒について概観している。その中で、エノラートの立体選択的官能基化反応が盛んに研究されてきたこととは対称的に、ヘテロアニオンを利用したイオン反応の制御を達成した反応系が極めて限られていることを踏まえ、イミノホスホランによるオキシアニオンの生成とその共役酸であるホスホニウム塩の卓越した立体制御能に基づいた反応開発について要約し、本論文の構成を示している。

第二章では、ジアルキルホスファイトに由来するホスファイトイオンを用いるヒドロホスホリル化と引き続くPhospha-Brook転位による極性転換を伴ったイサチンとアルデヒドとの交差カップリング反応を案出し、イミノホスホランを触媒として用いることで立体選択性の制御を達成している。これにより、これまで化学選択性と立体選択性の同時制御が難しかったカルボニル化合物の立体選択的な交差カップリング反応の実現に本戦略が有効であることを示している。

第三章では、キラル酸化剤としてとしての利用を念頭に*N*-スルホニル $\alpha$ -イミノエステル由来のオキサジリジン设计出し、イミノホスホランと過酸化水素を用いる触媒的不斉合成法の開発とキラル酸化剤としての機能評価を行っている。実際、オキサジリジンの置換基の構造を適切に修飾することでRubottom酸化において高い立体選択性が獲得できることを実証したことに加えて、アリリックアミン誘導体のエポキシ化反応においても高い立体選択性が発現するというこれまでにない知見を得ている。更に、触媒量のイミノエステル存在下、イミノホスホランと過酸化水素を用いて反応系内でキラルなオキサジリジンを連続的に生成することで触媒的不斉Rubottom酸化へと応用可能であることを確認し、今回開発したオキサジリジンの合成化学的価値を示している。

第四章では、求電子剤としてラセミ体のアルキルボロン酸エステルを取り上げ、これまで過剰量の塩基と酸化剤が必要とされてきた炭素-ホウ素結合の酸化的開裂が触媒量のイミノホスホランと過酸化水素を用いることで効率的に進行することを見出し、速度論的光学分割によるキラルなボロン酸エステルの不斉合成を達成している。

以上のように本論文では、イミノホスホランの高い塩基性の利用により、比較的酸性度の低いプロトンをもつ求核種前駆体から生成できるオキシアニオンを用いた新規不斉反応の開発に成功している。この成果によって、ヘテロアニオンを利用した触媒的不斉反応の開発への道筋を示したことで、多彩なヘテロ求核剤の導入反応の開発が加速すると期待できる。同時に、従来達成されてこなかった分子変換を見出したことは高付加価値化合物の合成戦略における選択肢を拡張し、医農薬分野へ大きな波及効果をもたらす得ると考えられる。よって本論文提出者、田中直也君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。