

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12433 号
------	---------------

氏 名 古川 由季乃

論 文 題 目

Molecular Design of Amide-triazolium and Zwitterionic Triazolium Amide for Catalytic Application
(アミドトリアゾリウムおよび双性イオン型トリアゾリウムアミデートの分子設計と触媒機能創出)

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	伊丹 健一郎
委員	名古屋大学	特任准教授	大松 亨介

論文審査の結果の要旨

古川由季乃君の提出論文「Molecular Design of Amide-triazolium and Zwitterionic Triazolium Amidate for Catalytic Application (アミドトリアゾリウムおよび双性イオン型トリアゾリウムアミデートの分子設計と触媒機能創出)」は、「1,2,3-トリアゾール」および「アミド」を主骨格とする「光学活性アミド1,2,3-トリアゾリウム塩」を触媒として用いた新規不斉触媒反応の開発に加え、構造修飾によってこれまでとは異なる触媒機能を付与した二つの有機分子触媒「キラルピストリアゾール」および「トリアゾリウムアミデート」の開発に関する研究をまとめたものであり、全五章で構成されている。

第一章では、まず本博士論文で扱う触媒の部分骨格として注目された官能基である「1,2,3-トリアゾリウム」、「1,2,3-トリアゾール」および「アミド」の特徴について述べている。また、「キラルピストリアゾール」の背景として近年開発されたキラルBrønsted酸触媒に関して概説している。「トリアゾリウムアミデート」の背景としては、炭素ラジカルを発生させる水素引き抜き触媒とその代表的な反応についてまとめている。

第二章では、所属研究室で開発された既存の触媒「光学活性1,2,3-トリアゾリウム塩」を相間移動触媒として用いて、金属シアニドをシアニ化物イオン源とするスルホニルアルキルインドールへの形式的な不斉置換反応を達成している。本反応では、スルホニルアルキルインドールからアルキリデンインドレニンが生じ、続いてシアニ化物イオンの立体選択的な付加が起こっている。3位に分枝アルキル基を有するキラルなインドール誘導体の合成を、シアニ化物イオンを求核剤として達成した初めての例である。

第三章では、第二章と同様の触媒を用いて、 sp^3 混成軌道をもつ炭素求電子剤であるラセミ体の第二級アルキルハライドと、オキシインドールを基質とした立体選択的なアルキル化反応を利用して複雑な三級-四級二連続不斉炭素構築反応を達成している。本反応は、これまで sp^2 混成軌道をもつ炭素求電子剤に対する付加反応に限られていた二連続不斉炭素構築反応の可能性を広げたものである。

第四章では、水素結合供与性官能基である1,2,3-トリアゾールおよびアミド基を備えた新たなアニオン捕捉分子「キラルピストリアゾール」を設計・合成し、触媒機能を創出することに成功している。本分子とアキラルな酸との会合体を、イミンとインドールのFriedel-Crafts反応を促進・制御するキラルBrønsted酸触媒として機能させることに成功している。また本触媒の性能が、組み合わせる酸の種類やピストリアゾールとの混合比によって容易に調節可能であることを見出している。

第五章では、アミドから生じるアミジルラジカルの水素引き抜き能の高さに注目した新しいラジカル触媒の開発について述べている。安定な双性イオンである「トリアゾリウムアミデート」が、一電子酸化されることで容易にアミジルラジカルを生じ、テトラヒドロフランなどから水素原子を引き抜く触媒として機能することを実証している。また、ここで生成する炭素ラジカルをユニークな炭素-炭素結合形成反応に利用することに成功している。

以上のように本論文では、まず既存の触媒である「光学活性アミド1,2,3-トリアゾリウム塩」を用いた二種類の不斉反応の開発を行い、そこで得られた触媒分子の特徴を踏まえた上で構造修飾を加えた新たな機能をもつ二種類の有機分子触媒が開発されている。今回報告された新しい触媒を用いた新規分子変換法への適用だけでなく、触媒開発における一連のアプローチをさらなる新規有機分子触媒の開発戦略の考案へと繋げることができるという点で、本博士論文研究は有機分子触媒を用いた反応開発の分野に大きな波及効果をもたらし得ると考えられる。よって本論文提出者、古川由季乃君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。