

呉 英先 論文審査の要旨

論文題目 新規 Lewis 塩基触媒キラルジニトロンの開発と不斉反応への応用

審査内容

著者は、これまで触媒として利用されたことのなかったニトロロンに着目し、 C_2 対称性を有するキラルジニトロンの設計と合成を行い、不斉触媒反応における有用性を明らかにすることに成功した。以下に、その成果を具体的に示す。

1. ニトロロンが新たな Lewis 塩基触媒となる可能性に着目し、 C_2 対称性を有するキラルジニトロロンを設計した。それを、原料となるシクロヘキサンジヒロキシルアミンと様々なアルデヒドを縮合させるだけで、一工程かつ高収率で合成した。また、X線結晶構造解析や NMR 実験を行い、その立体構造や Lewis 塩基触媒としての可能性を明らかにした。用いるアルデヒドを選択することにより、その Lewis 塩基性や立体的環境を容易に調整できることが本ジニトロンの特徴である。

2. 合成したキラルジニトロンの触媒としての可能性を、アリルトリクロシランによるアルデヒドの不斉アリル化反応において検討したところ、添加剤として N,N' -ジメチルプロピレンウレア (DMPU) を用いると、室温という温和な条件下で良好な化学収率やエナンチオ選択性が得られることを見出した。また、ジニトロンの置換基が収率や選択性に大きく影響することを明らかにした。

3. キラルジニトロロンを当研究室で開発した α, β -不飽和ケトンとアルデヒドとの不斉還元的アルドール反応に適用したところ、アリル化とは異なるジニトロロンが触媒として有効に機能し、良好な収率と立体選択性を与えることを見出した。また、その他の直接的アルドール反応やエポキシド開環反応などにも、ジニトロロンが適用可能であることを明らかにした。

これらの研究結果は、キラルジニトロロンが不斉有機分子触媒として有効に機能することを初めて明らかにしたものであり、有機分子触媒の新たな可能性を提示するものである。

よって、本論文は博士の学位論文として十分値するものであると判定した。

審査委員 分子薬化学分野

教授 中島 誠



審査委員 生体機能分子合成学分野

教授 大塚 雅巳



審査委員 創薬基盤分子設計学分野

教授 石塚 忠男

