

氏名	谷村 祐哉
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	第468号
認定課程名	防衛大学校理工学研究科後期課程
学位授与年月日	平成26年8月22日
論文題目	シクロヘキサミン誘導体及び2,6-ジフルオロフェニルアミド基を有する有機触媒の創製と不斉反応への応用
審査担当専門委員	(主査) 横浜国立大学 教授 横山 泰 東洋大学 教授 吉田 泰彦 日本大学 教授 岩村 秀

### 審査の結果の要旨

有機合成化学の一つの大きな目標は、立体選択的に目的の化合物を合成することである。そのための素反応が数多く報告されており、その多くは触媒反応である。このような反応はこれまで、金属原子の配位圏の立体化学を利用してジアステレオ選択的に、あるいはエナンチオ選択的に触媒反応を行わせてきた。近年、このような金属原子を用いず、有機化合物のみで立体選択的触媒反応を行わせる試みが相次いでおり、有機化学における一つの大きな潮流となりつつある。

申請者は、申請者の所属する研究室で開発された有機分子触媒のシクロヘキサミン誘導体を手掛かりに、アミノ酸から誘導される新規アミン触媒を設計し、合成し、さまざまな不斉反応に適用してその有用性を示した。

申請者のコンセプトは、有機分子触媒の第一級アミンとカルボニル化合物からエナミンを生成させ、これに対して触媒の多点水素結合と立体規制を活用して立体選択的に求電子反応を行うこと、またイミニウム塩を発生させてそれに対して立体選択的に求核的反応を行うこと、という二通りのものである。

第一章では研究の背景を述べ、第二章ではすでに研究室で開発した C2 対称ジアミン触媒を用いて不斉アリル化・不斉アルドール反応を立体選択的に行ったことを述べた。第三章では、アミノ酸由来の新規分子触媒の設計と合成、および不斉アルドール反応を述べた。新規分子触媒を用いて、第四章では、イサチンとシクロヘキサノンの不斉アルドール、第五章ではヒドロキシアセトンと芳香族アルデヒドの不斉アルドール、第六章ではヒドロキシアセトンとイサチンの不斉アルドール、第七章では脂肪族アルデヒドとイサチンの不斉アルドールを述べた。第八章では $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物のイミニウム塩型の中間体に対する不斉マイ

ケル付加型の反応を述べた。

これらの実験と共に **DFT** 計算を駆使して立体選択性が生じる原因を考察し、深い理解の元にこの触媒の作用機序を解明することができた。

エナミン型の間媒体を経るすべての反応について、高いエナンチオ選択性を示す系を構築し、申請者の創製した新規分子触媒の適用範囲が非常に広範であることを示した。

以上により、本研究の学術的価値は高く、博士(工学)として合格と判断した。