

論文審査の結果の要旨および担当者

| | |
|------|--------------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 10582号 |
|------|--------------|

氏 名 伊藤 充範

論 文 題 目

Development of Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis

(イオン対型キラル配位子の開発と不斉パラジウム触媒反応への応用)

論文審査担当者

主査 名古屋大学
委員 名古屋大学
委員 名古屋大学
委員 名古屋大学

教授 大井 貴史
教授 西山 久雄
教授 北村 雅人
特任講師 大松 亨介

論文審査の結果の要旨

伊藤充範君提出の論文「Development of Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis (イオン対型キラル配位子の開発と不斉パラジウム触媒反応への応用)」は、遷移金属触媒反応のための全く新しい不斉配位子として、静電相互作用を鍵とするイオン対型キラル配位子の創製及びそのパラジウム錯体の不斉触媒能の創出に関する研究をまとめたものであり、全五章によって構成されている。

第一章では、これまでの不斉配位子の設計概念や問題点、これらを解決するために近年活発に研究がなされている超分子不斉触媒の設計コンセプトや実際の不斉反応例を述べ、その後、キラルアニオンを対イオンとするアキラルな配位子であるイオン対型キラル配位子の設計指針、カチオン性ルイス酸とキラルアニオンからなる塩を用いた不斉触媒反応との比較、本研究の目的、本論文の構成及び概要を述べている。

第二章では、光学活性ピナトラートとアキラルなオニウムホスフィンからなるイオン対型キラル配位子を開発し、パラジウム錯体の不斉触媒機能を創出することで、これまでに報告例の少ない α -ニトロエステルの高効率かつ高エナンチオ選択的不斉アリル化を実現している。また、種々の比較実験から、アキラルな配位子とキラルな分子がイオン対を形成していることが不斉の誘起に必須であること、さらにアンモニウムイオン部位とリン原子の位置関係が極めて重要であるという知見を得た。さらに、非線形効果の有無や、速度論的解析などの結果から、本反応の鍵活性種が二つの配位子が配位したパラジウム錯体であることを明らかにしている。

第三章では、先の実験で反応活性の高いアリル求電子剤を用いた際に、求核種の求核付加よりもピナトラートイオンのアルキル化が優先してしまい不斉触媒能が消失したことから、イオン対型キラル配位子の問題点の改善を図り、安定でありながら高い不斉触媒能を付与し得るキラルアニオンの探索を行ってキラルホスフェートが有効であること見出している。さらに、配位子構造の最適化を行うことで、反応活性の高い電子求引性置換基を有するアリル化剤を用いたベンゾフラノンのアリル化反応を高効率かつ高エナンチオ選択的に進行させる触媒システムを開発している。また本反応が、薬理学・合成化学的に高い価値を有する、四級不斉炭素を持つベンゾフラノン及びベンゾピラン誘導体の不斉合成法として有用であることを実証した。

第四章では、イオン対型キラル配位子のさらなる適用範囲の拡大、具体的には二置換のアリル求電子剤を基質とする反応開発が述べられている。本配位子の優れた立体制御能及び構造多様性を駆使することで、ベンゾフラノンと1,2-二置換アリル求電子剤を用いた前例のないE-及びエナンチオ選択的アリル化反応を開発した。また、本配位子が π -アリルパラジウム錯体の異性化に影響を及ぼしている結果、E-選択的な反応の実現に繋がるという知見を得ている。

以上のように本論文では、分子内にカチオン部位を有するアキラルなホスフィンとキラルアニオンからなる「イオン対型キラル配位子」を創製し、その不斉パラジウム錯体の優れた立体制御能を創出することに成功している。さらに、本配位子の特徴である構造多様性を駆使することで、幅広い適用範囲を示すだけでなく、これまでに報告例のない反応の開発を達成しており、学術的、工業的にも寄与することが大きい。よって本論文提出者、伊藤充範君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。