

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 (1507) 号
------	----------------

氏 名 原 良 行

### 論 文 題 目

Studies on Modular Ion-Paired Ligands for Palladium-Catalyzed  
Selective Allylic Alkylations  
(選択的パラジウム触媒反応におけるイオン対型配位子の多様性と  
可変性の活用に関する研究)

### 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	西山 久雄
委員	名古屋大学	教授	斎藤 進
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

原良行君の提出論文「Studies on Modular Ion-Paired Ligands for Palladium-Catalyzed Selective Allylic Alkylations (選択的パラジウム触媒反応におけるイオン対型配位子の多様性と可変性の活用に関する研究)」は、カチオン部位を有するアキラルなホスフィン配位子とキラルなアニオンからなるイオン対型キラル配位子の特徴を活かした機能追求と応用に関する研究をまとめたものであり、全四章によって構成されている。

第一章では、従来の不斉配位子の問題点を述べ、これらを解決する方法論のひとつとして注目されている超分子不斉触媒の設計概念、不斉反応への応用例について解説している。また、コンビナトリアル化学を用いた標的反応に対する最適触媒の探索法に関する報告を紹介し、その手法とイオン対型キラル配位子を組み合わせた実際の研究についてまとめている。

第二章以降では、実際に行なった研究の成果をまとめている。第二章の研究では、イオン対型配位子からなるパラジウム錯体を触媒とし、フラノン由来のエノールカーボネートを基質とした転位型辻アリル化反応にイオン対型配位子を適用すると、アニオンの種類に応じて位置選択性が変化するという事を見出した。また、パラジウム錯体を触媒とした場合には珍しい、高位置選択的な分岐型選択的アリル化反応を実現した。

第三章の研究では、配位子スクリーニングの簡略化を目的とし、最初にイオン対型キラル配位子の調製法の改良に取り組み、硫酸水素イオンを対イオンとしたアンモニウムホスフィン、キラルプレンステッド酸、触媒量の塩基を用いることで、反応系内で配位子を調製する手法を開発した。また、この系内発生活と反復デコンボリューション法と呼ばれるコンビナトリアル化学的スクリーニング法を組み合わせることで、標的反応に対する最適触媒の迅速同定法を確立した。

第四章では、超分子触媒の構成成分の種類と比率を変化させることで、従来よりも触媒の多様性を増大させるための新たな戦略について述べている。これまでの機構解析実験により、パラジウムに対し二分子のアンモニウムホスフィンが配位した錯体が不斉アリル化反応の結合形成段階に関与することを明らかにしていたが、錯体の構造を改めて考慮すると、最大で3分子のキラルアニオンを錯体の対イオンとして取り込めると想定した。実際に加えるリン酸の当量を変化させて反応検討を行ない、パラジウム、アンモニウムホスフィン、リン酸を1:2:3の比率で混合して調製した錯体が、従来法の1:2:2の錯体よりも高い不斉制御能を発現し、超分子キラル錯体の構造と機能が変化することを実証した。

以上のように本論文の研究では、イオン対型キラル配位子の特徴を活かすことで、アンモニウムホスフィンの対イオン次第で、パラジウム錯体を触媒とする転位型アリル化反応の位置選択性が変化することを見出した。また、最適触媒の迅速な同定法の確立や、触媒ライブラリーの多様性を増大させるための新たな戦略を開発している。これらの研究成果は、これまで困難であった合成反応の実現に大きく貢献すると期待できる。よって、本論文提出者、原良行君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。