

別紙 1 - 1

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 山村 知也

論 文 題 目

$sp^3P/sp^3NH/sp^2N$  混合系直線性 3 座配位子 R-BINAN-Py-PPh<sub>2</sub> の開発と  
その Ru 錯体を用いたケトンの触媒的不斉水素化

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士（工学） 斎藤 進

委 員 名古屋大学大学院創薬科学研究科 教授 農学博士 北村 雅人

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

教授 博士（工学） 伊丹 健一郎

## 論文審査の結果の要旨

不斉金属錯体触媒の性能はキラル配位子の立体的・電子的・軌道的性質によって大きく影響される。金属錯体が反応物を生成物に円滑に変換できるように、配位子の配座数・ハプト数・幾何異性、配位元素の種類・混成を考慮しなければならない。配座数や配位元素の種類が増える程、候補配位子の数は幾何級数的に増加するため、2座配位への限定、対称性の導入、配位元素の同一化、幾何学的制約等によって、錯体構造の単一化が図られる。申請者は、配位子設計におけるこれらの基本方針から離れて「配位元素・混成がすべて異なる非対称性の直線性3座配位子」に「facial (fac)選択的正八面体錯体形成能」を賦与する化学に取り組んだ。

まず、分子モデリングをもとに、ビナフチル骨格の軸性キラリティーを不斉源とし、2位にピリジルメチルアミノ基を2'位にジフェニルフォスフィニル基を導入した「H-PN(H)N」とH-PN(H)Nの3位にフェニル基を導入した「Ph-PN(H)N」を設計し、大量供給に耐えうる効率的合成法を確立した。これらの $sp^3P/sp^3NH/sp^2N$ 混合系配位子を用いて、正八面体構造を取りやすい2価ルテニウム金属のを取り上げ、その錯形成実験を実施した結果、H-PN(H)N配位子はmeridional (mer)が優先するのに対して、Ph-PN(H)N配位子は高いfac選択性を示すことを見出した。さらに、共配位子にジメチルスルホキシド(DMSO)を用いることによって、H-PN(H)Nのmer選択性をfac選択性に変換することに成功した。「配位子内の置換基間の立体反発効果」あるいは「トランスDMSO配位の不安定化効果」を活用して、直線性のPN(H)N混合3座配位子のfac-Ru錯体を合成した最初の例である。

次に、合成したfac-Ru錯体のケトンの不斉水素化への適用性を調査した。その結果、立体的要制度の高いtert-アルキルケトンに対して高い反応性・エナンチオ選択性を示すことを見出した。3つのDMSOが配位したRu錯体はキレート性・非キレート性の両ケトン基質に適用することができる。はじめての成功例として注目される。核磁気共鳴分光実験とX線回折実験により、高性能発現の要因が「3種混合配位原子」および「水素結合によるDMSO空間配座の固定化」にあることを明確に示した。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。