

(様式7)

## 学位論文審査結果の要旨

氏名	平川 琢也
審査委員	委員長 _____ 伊藤 敏幸 _____ 委員 _____ 斎本 博之 _____ 委員 _____ 川面 基 _____ 委員 _____ 委員 _____
論文題目	<u>Regioselective synthesis of trifluoromethyl group containing allylic amines by palladium-catalyzed allylic amination and sequential isomerization</u> (和文訳：パラジウムが触媒するアリル位アミノ化と連続する異性化反応によるトリフルオロメチル基を有するアリルアミンの位置選択的合成)
審査結果の要旨	<p>含フッ素有機化合物は医薬・農薬、機能性材料などへの応用が期待される化合物群であり、その立体選択的合成法を確立することが求められている。</p> <p>含フッ素化合物の合成においては、分子内のフッ素原子が立体選択性に大きく影響を与えるため、その反応制御が難しいことが知られていた。たとえば、遷移金属触媒によるアリルエステル類のアリル位置換反応の場合、二種類の位置異性体が生成する可能性がある。反応点近傍にトリフルオロメチル基 (CF<sub>3</sub>基) を有する反応基質では、CF<sub>3</sub>基より遠い位置に求核剤が導入されたγ体を与える場合がほとんどであり、α体を与える反応例は報告されていなかった。また、求核剤にアミンを使用したアリル位アミノ化反応についても、γ位置選択性が報告されており、α位に求核剤を導入する反応例は報告されていなかった。</p> <p>平川琢也君は、従来、位置選択性の制御が難しいとされていたトリフルオロメチル基 (CF<sub>3</sub>基) を有するアリルエステルのパラジウム触媒によるアミノ化反応を研究し、二種類のパラジウム触媒を用いる事で、アリル位アミノ化反応で従来成功例のないα体を含めた二種類の位置異性体の選択的な作り分けができることを明らかにし、さらに反応基質に光学活性アリルアセタートを用いて、二つのタイプの光学活性アミノ化物を位置選択的に合成することに成功した。ついで、光学活性配位子(S)-BINAPを用いると、ラセミγ体の速度論的光学分割を伴った異性化反応が進行しキラルなα体が生成することを発見し、パラジウム触媒による新しいタイプの速度論的光学分割反応を見いだした。これらの研究成果は、国際的学術誌であるTetrahedron Letters (Elsevier), Synlett (Thieme) ならびにTetrahedron (Elsevier)に掲載され高く評価されている。よって、本論文は博士(工学)を授与するに相応しい論文であると判定する。</p>