HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Catalytic Asymmetric Preparation of Planar-Chiral Transition-Metal Complexes by Asymmetric Ring-Closing Metathesis and Their Applications [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	荒江, 祥永
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第11613号
Issue Date	2014-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57806
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Sachie_Arae_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（薬科学）　　氏 名　荒 江　祥 永

審査担当者	主 査	准教授	小笠原 正 道
	副 査	教 授	高 橋　保
	副 査	教 授	佐 藤 美 洋
	副 査	准教授	齋 藤　望

学 位 論 文 題 名

Catalytic Asymmetric Preparation of Planar-Chrial Transition-Metal Complexes by Asymmetric Ring-Closing Metathesis and Their Applications

（不斉閉環メタセシス反応を利用した面不斉遷移金属錯体の触媒的不斉合成法の開発と応用）

博士学位論文審査等の結果について（報告）

面不斉を有する遷移金属化合物は優れた不斉配位子や不斉試薬として知られている。しかし、これらの有機合成上有用な光学活性遷移金属化合物はほとんど全て、ラセミ体の光学分割か化学量論量の不斉試薬を必要とするジアステレオ選択的反応によって合成されており、この入手困難さが光学活性面不斉遷移金属錯体のさらなる応用研究を阻んでいる。こうした背景から近年、より効率的な不斉誘起法である「触媒的不斉合成法」の開発が求められている。当該著者が所属する研究室では以前、有機金属化合物である「フェロセン」上に「不斉閉環メタセシス反応」を利用して「面不斉」を誘起する手法を報告している。本博士論文では、この手法を応用し様々な面不斉遷移金属化合物の触媒的不斉合成法の確立を報告している。本博士論文は以下の 3 つの章からなる。

第一章では面不斉遷移金属化合物の有用性と従来の合成法等についての解説を行い、本学位論文研究の学術的意義を述べている。

第二章ではこれまでに報告されている「架橋」面不斉フェロセンの触媒的不斉合成法をさらに拡張し、「非架橋」面不斉フェロセン類の触媒的不斉合成法について報告している。従来法ではフェロセン上下の Cp 環にそれぞれアリリックな置換基を導入し、不斉メタセシス反応を行うことから、得られる面不斉フェロセン類には「架橋構造」が組み込まれる。そこで、「同一 Cp 環上に」複数のアリリックな置換基を導入した基質を用い、不斉メタセシス反応を行うことで「非架橋」面不斉フェロセン類の触媒的不斉合成を達成している。この手法はキラルなラセミ体を出発とした「速度論分割」とプロキラルな C_S 対称な基質を用いる「不斉非対称化」のいずれにおいても高いエナンチオ選択性／反応性を示す。

第三章では不斉閉環メタセシス反応を用いた（π-アレーン）クロム錯体上での面不斉制御を報告している。これはフェロセン類とは全く異なる分子骨格を有する遷移金属錯体においても不斉閉環メタセシス反応による面不斉制御が効果的であることを示す知見である。アリルホスフィンがクロムに配位した（π-アレーン）クロム錯体に対し、メタセシス反応を適用すると環化反応が円滑に進行することを見出した。この時、適切な分子設計を行うことで、メタセシス反応の過程で、π-アレーン配位子上に面不斉を誘起することが可能となる。この手法も前章同様、キラルなラセミ体を出

発とした「速度論分割」、プロキラルな *Cs*-対称基質を用いた「不斉非対称化」のいずれの反応においても高い反応性、ほぼ完璧なエナンチオ選択性を示す。また、不斉閉環メタセシス反応により得られる光学活性体の応用についても検討を行っている。「速度論分割」により得られる光学活性体上にホスフィノ基を導入したものはホスフィン-架橋オレフィン部位でキレートし、不斉二座配位子として他の金属触媒不斉有機合成反応に適用可能であることを報告している。また、適切な位置に *N*-インドリル基、あるいは 1-ナフチル基を導入した基質の「不斉非対称化」では、不斉閉環メタセシス反応をおこなうと「面不斉」と「軸不斉」が同時に誘起されるというユニークな反応を見出している。この反応により得られる光学活性体は空気下、太陽光を照射することで脱クロム反応が容易に進行し、光学純度を損なうことなく C-N/C-C 軸不斉化合物へと変換することができる。

以上のように著者は「不斉閉環メタセシス反応」を利用して、様々な分子骨格を有する遷移金属錯体の不斉制御が可能であることを示した。また、得られる光学活性体がさらに別の不斉反応へと応用可能であることも併せて報告している。これらの結果は「不斉メタセシス反応を利用した不斉制御法」の将来へのさらなる展開が期待できるものであり、博士の学位に足る十分な研究成果であるといえる。よって、当該著者（荒江 祥永）は北海道大学博士（薬科学）の学位を授与される資格があるものと認める。