HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Metallocenes and Their Application in Asymmetric Catalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	劉, 強
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第13337号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71879
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Liu_Qiang_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

博士の専攻分野名称　博士（薬科学）　氏 名　劉 強

	主 査	教 授	高橋 保
審査担当者	副 査	教 授	佐藤 美洋
	副 査	准教授	大西 英博
	副 査	教 授	小笠原 正道（徳島大学）

学 位 論 文 題 名

Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Metallocenes and Their Application in Asymmetric Catalysis
（面不斉メタロセン類のエナンチオ選択的合成法の開発と不斉触媒反応への応用）

博士学位論文審査等の結果について（報告）

面不斉メタロセン類は有機金属化学における有用なキラル・テンプレートであり、不斉触媒や不斉配位子として多方面に利用されている。代表的な応用例として、G. C. Fuらによる「フェロセン縮環面不斉4-ジアルキルアミノピリジン類」や、Brintzingerらによる「面不斉*ansa*-ジルコノセン類」があるが、これらの面不斉錯体は、ラセミ体を合成した後に光学分割により単一のエナンチオマーとして得られており、「面不斉メタロセン類を『光学分割無しに』効率よく不斉合成する手法」が求められている。このような背景のもと、本論文で著者は、三種の面不斉メタロセン類について「光学分割を経ずに不斉合成する手法」を開発すると共に、得られた面不斉メタロセン類の不斉触媒反応への応用について検討した。

Chapter 1では、面不斉フェロセンまたはシマントレン縮環4-ジアルキルアミノピリジン類を高収率でエナンチオ選択的に合成する手法を開発した。リンゴ酸由来のキラルアセタールを不斉配向基として利用することにより、フェロセンまたはシマントレンの1位および2位に*N*-トシルアミド基、および1-ヒドロキシプロパルギル基を非対称に「面不斉を制御して」導入することに成功した。こうして得られた化合物を、新たに開発した「ヨウ化物イオン触媒による環化反応」に付すことにより、メタロセン縮環4-ピリドン類を単一のエナンチオマーとして合成する手法を確立した。この化合物は、以前に報告した手法により対応する4-ジアルキルアミノピリジン類へと高い収率で変換できる。また、新たに得られた面不斉メタロセン縮環4-ジアルキルアミノピリジン類が非常に優れた求核性不斉有機触媒として作用することを示した。

Chapter 2では、面不斉フェロセン縮環環状ホスホン酸の不斉合成法を開発した。ここで用いた合成戦略は、(1) メタロセンの1位および2位への「面不斉を制御した置換基導入」、(2) 導入した置換基間での環化反応、である。この合成戦略により、ブレンステッド酸性を有する新たな面不斉化合物を単一のエナンチオマーとして得ることに成功し、X線構造解析、およぶ分光学的測定により完全同定した。これらの化合物は、潜在的に不斉触媒として作用しうる化合物である。

Chapter 3では、面不斉ジルコノセン類の世界初の触媒的不斉合成に成功した。面不斉ジルコノセン類は有用な不斉触媒種であるが、高活性配位不飽和遷移金属種であり、その分子変換は容易ではない。著者は、モリブデン触媒不斉メタセシス反応を利用して、面不斉ジルコノセン類を最高98%eeという非常に高い選択性で触媒的に不斉合成することに成功した。また得られた面不斉錯体が種々の不斉カルボメタル化反応における優れた不斉触媒として作用することも示した。この反応は、「不斉触媒を触媒的に不斉合成する」極めてユニークな反応系である。

以上のように、本研究で得られた知見は面不斉錯体の不斉合成の新たな可能性を示すものである。よって著者は、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。