HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Cp*Rh(III)-キラルジスルホナートハイブリッド触媒の創製［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	佐竹, 瞬
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第13962号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77903
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shun_SATAKE_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　　佐竹　瞬

	主　査	教　授	松　永　茂　樹
審査担当者	副査	教　授	市　川　　聡
	副査	講　師	薬師寺　文　華
	副査	講　師	吉　野　達　彦

学 位 論 文 題 名

Cp*Rh(III)-キラルジスルホナートハイブリッド触媒の創製

博士学位論文審査等の結果について（報告）

遷移金属触媒を用いた不活性炭素-水素結合 (C–H) 官能基化反応は，環境負荷の少ない次世代の有機合成手法として盛んに研究が進められている。中でも，ペンタメチルシクロペンタジエニル (Cp*) 配位子を持つ高原子価第 9 族遷移金属錯体を用いる C–H 付加型の反応は，化学量論量の廃棄物の発生を回避できる環境負荷の少ない分子変換法として注目を集めている。これまで C–H 付加反応の立体制御を実現するには，キラルシクロペンタジエニル配位子の利用が必要とされていたが，キラル配位子の多段階合成が必要であり，触媒調製の複雑さもあいまって使いやすいとは言い難いものであった。より簡便な立体制御法の開発が望まれていた。

本論文において，筆者は，新規 Cp*Rh(III)-キラルジスルホナートハイブリッド触媒を開発し，不斉 C–H 共役付加反応への応用に成功した。また，種々の反応機構解析実験を行い，新規触媒のさらなる応用に向けた知見をまとめた。

著者は，入手容易なアキラル Cp*Rh(III)錯体の触媒活性種がカチオン性の電荷を持つ点に着目し，キラルな対アニオンを導入することで立体制御が可能であると考案した。アニオン種としてビナチル骨格を有するキラルジスルホナートである BINSate 誘導体が最適であることを見出し，Cp*Rh(III)-BINSate ハイブリッド触媒の合成法を確立した。各種反応条件を精査した結果，Cp*Rh(III)-BINSate ハイブリッド触媒を用いる 2-フェニルピリジン誘導体間エノンを基質とした不斉 C–H 共役付加反応において，最高 95:5 のエナンチオマー比で付加体を得ることに成功した。さらに，種々の置換基を導入したインドール誘導体を基質としても，良好なエナンチオ選択性で付加体を得ることに成功した。触媒量の低減化にも取り組み 0.5 mol %の触媒量でも選択性を大きく損なうことなく，付加体を得ることに成功した。次に，不斉 C–H 共役付加反応の反応機構を明らかにするべく，反応機構解析実験を実施し，アキラル Cp*Rh(III)錯体と著者の開発したハイブリッド触媒を比較することで，両者の反応機構が異なることを明らかとした。ハイブリッド触媒ではエナンチオ選択的なプロトン化が鍵であるという，新たな不斉誘導機構を提案している。

以上著者は，新規触媒として Cp*Rh(III)-キラルジスルホナートハイブリッド触媒を創製し，それを応用することで，様々な基質に適用可能な不斉 C–H 共役付加反応を見出した。反応機構に関しても詳細な解析に基づく考察を行い，Cp*Rh(III)-キラルジスルホナートハイブリッド触媒のさらなる応用展開に向けた先駆的知見を得た。これらは，環境調和性の高い生物活性化合物の精密合成へとつながる重要な成果と判断される。

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あるものと認める。