



Title	新規外輪型キラル二核ルテニウム(II, III)錯体を用いた不斉C-Hアミノ化反応 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	宮澤, 拓
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第13965号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77918
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Taku_MIYAZAWA_review.pdf, 審査の要旨



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 宮 澤 拓

審査担当者	主 査	教 授	松 永 茂 樹
	副 査	教 授	佐 藤 美 洋
	副 査	准教授	大 西 英 博
	副 査	講 師	吉 野 達 彦

学 位 論 文 題 名

新規外輪型キラル二核ルテニウム(II,III)錯体を用いた
不斉 C-H アミノ化反応

博士学位論文審査等の結果について（報告）

キラル二核ロジウム(II)触媒は、カルベノイドやナイトレノイド中間体を基軸とする不斉官能基化反応や Lewis 酸触媒反応において精力的に応用されてきた。しかしながら、キラル二核ロジウム(II)触媒を利用した不斉触媒反応開発の長年に渡る研究の結果、適用系の飽和が懸念されており、既存の二核ロジウム(II)触媒を凌駕する新たな触媒系の開発が望まれている。

このような背景を踏まえ、著者は、はじめに、ロジウム(II,II)触媒で用いられてきた種々のキラル配位子を、二核ルテニウム(II,III)錯体へと導入する汎用性ある手法を確立した。常磁性のルテニウム(II,III)触媒では、NMR を用いた構造解析が困難であるため、GPC や LC/MS を用いた解析により純度確認をする方法論を確立し、種々のキラル配位子を有する二核ルテニウム(II,III)触媒の合成に成功した。次に、キラル二核ルテニウム(II,III)触媒が高い価数の金属中心を含むことから、既存のロジウム(II,II)触媒と比較し、酸化耐性が高いとの仮説を立て、分子内不斉 C-H アミノ化反応への適用を試みた。結果、キラルアミダート配位子を有するカチオン性の *cis* 型 $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4$ 触媒およびキラルカルボキシラート配位子を有するカチオン性の $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ 触媒が高いエナンチオ選択性を実現する触媒であることを見出した。さらに反応に用いる溶媒・酸化剤・添加剤等を種々検討し、触媒構造のみならず、これらもエナンチオ選択性制御に重要な役割を果たすことを示すことを明らかとした。さらに、分子内不斉反応で得た知見をもとに、より汎用的な反応の確立を目指して分子間不斉 C-H アミノ化反応へと展開した。その結果、収率には改善の余地を残すものの、良好なエナンチオ選択性でアミノ化体を得ることに成功した。最後に、キラル二核ルテニウム(II,III)触媒の基礎情報の収集を行った。単結晶 X 線結晶構造解析および電子常磁性共鳴スペクトル解析により錯体構造および中心金属の価数を確定させた。さらに、サイクリックボルタンメトリー測定を行い、キラル二核ルテニウム(II,III)触媒の酸化耐性について定量的な評価を行った。

以上を要するに、著者は、不斉 C-H アミノ化反応において新規キラル二核ルテニウム(II,III)触媒がキラル二核ロジウム(II,II)触媒を凌駕する触媒であることを示す知見を得ており、生物活性化合物の効率的合成に繋がる重要な研究成果と評価できる。

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。