

審査の結果の要旨

氏名 金尾 啓一郎

学位論文研究において「硫黄架橋二核ルテニウム錯体の反応性と触媒的不斉合成反応への応用に関する研究」を題材として研究を行った。

第1章では遷移金属多核錯体を用いた分子変換反応と不斉 Friedel-Crafts アルキル化反応について概観し、本論文の研究背景について述べている。遷移金属多核錯体は複数の金属中心による共同効果によって単核の錯体にはない反応性発現が期待される。それ故、遷移金属多核錯体の合理的分子設計による合成とそれらを用いた時にのみ特異的に進行する触媒反応の開発に関する研究は非常に活発に行われている。特に最近では様々な種類の不斉合成反応で高いエナンチオ選択性が達成されており、現代有機合成化学において、新しい一分野を形成していると言っても過言ではない。当研究グループでは架橋硫黄配位子上に光学活性置換基を導入した光学活性な硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いた世界初のエナンチオ選択的な芳香族化合物のプロパルギル化反応を開発している。本反応は新しい不斉 Friedel-Crafts アルキル化反応の一種であると考えることができる。本研究ではこの新しい不斉 Friedel-Crafts アルキル化反応である芳香族化合物のエナンチオ選択的なプロパルギル化反応の可能性に着目しその有用性を追及した。一方、硫黄架橋二核ルテニウム錯体は優れた触媒ではあるが、触媒反応を効率的に進行させるためには比較的多量の錯体を用いる必要があるといった問題点も有していた。本研究ではより高活性な触媒能を有する硫黄架橋二核ルテニウム錯体の開発を目指して、従来は注目されてこなかったハロゲン配位子上に着目し、ハロゲン原子の種類が触媒活性に及ぼす影響を検討した。

第2章ではインドールのエナンチオ選択的なプロパルギル化反応の開発に成功した研究成果について述べている。触媒量の光学活性硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、窒素上をトリイソプロピルシリル基で保護したインドールとプロパルギルアルコールとを反応させると、インドール環の β 位が選択的にプロパルギル化された生成物が高収率かつ高エナンチオ選択性で得られた。トリイ

ソプロピルシリル基などの立体的に嵩高い置換基をインドール環の窒素原子上へ導入することは、高エナンチオ選択性を達成するためには必須であった。本手法を用いる事で、従来合成することが困難であった光学活性なインドール誘導体を容易に合成することが可能になった。

第3章ではチオフェンのエナンチオ選択的な分子内プロパルギル化反応の開発に成功した研究成果を述べている。触媒量の光学活性な硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、チオフェン部位を有するプロパルギルアルコールを反応させると、チオフェン環の β 位が選択的にプロパルギル化された生成物が良好な収率及び非常に高いエナンチオ選択性で得られた。本反応を用いる事で、従来合成することが困難であった光学活性なチオフェン誘導体を容易に合成することが可能になった。

第4章ではプロパルギルアルコールと2-ナフトールとのエナンチオ選択的[3+3]型環化付加反応の開発に成功した研究成果について述べている。触媒量の光学活性な硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、プロパルギルアルコールと2-ナフトールを反応させると対応する環化付加生成物が高エナンチオ選択性で得られた。本反応は2-ナフトールのエナンチオ選択的なプロパルギル化とそれに続く速度論的光学分割という二つの不斉発現機構を含んだ新しいタイプの不斉反応である。

第5章では臭素及びヨウ素を有する硫黄架橋二核ルテニウム錯体の合成と触媒活性の検討を行った研究成果を述べている。ハロゲン配位子を従来の塩素から臭素、ヨウ素に変えた二核ルテニウム錯体を効率的に合成する方法を確立し、それらの錯体の芳香族化合物のプロパルギル化反応をはじめとする種々の触媒反応における触媒活性を検討した。その結果、触媒活性が塩素錯体、臭素錯体、ヨウ素錯体の順に低下することを明らかとした。この結果は今後の二核錯体の設計において大きな指針になると考えられる。

第6章では本論文の総括と今後の展望について述べている。

以上本論文では芳香族化合物のエナンチオ選択的プロパルギル化反応およびその関連反応の開発を行っており、有用な化合物を合成する新しい合成戦略を示しただけでなく、多核錯体でのハロゲン効果について検討を加えたものであり、遷移金属多核錯体を用いた触媒反応開発の研究分野の発展に貢献したものである。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。