

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03805

研究課題名(和文) 立体選択的有機合成手法による遷移金属錯体の不斉合成法の開発とその応用

研究課題名(英文) Asymmetric Synthesis of Chiral Transition-Metal Complexes by Stereoselective Organic Reactions and Their Application

研究代表者

小笠原 正道 (Ogasawara, Masamichi)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：70301231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「立体選択的有機合成手法を駆使して『キラルな遷移金属錯体をエナンチオ選択的に合成する手法』の開発」を目指した。本研究で合成対象とするのは、主に「不斉触媒として利用可能な遷移金属錯体」であり、その不斉合成が達成された後には、不斉触媒としての応用も検討した。「遷移金属錯体の精密合成」に利用する手法は、均一系遷移金属触媒反応を主軸に、必要に応じて量論的な不斉合成プロセスも利用した。その結果、種々の面不斉錯体を不斉合成することに成功した。

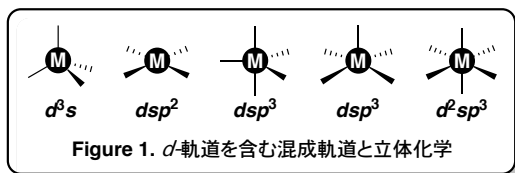
研究成果の概要(英文)：The purposes of this research project is development of novel enantioselective synthetic methods of various chiral transition-metal complexes utilizing well-developed stereoselective organic transformations. The target complexes in this study are potential chiral catalysts, and thus, application of the products in the subsequent "second" asymmetric reactions as chiral catalysts or chiral ligands was also examined. The stereoselective organic transformations used in this study are mainly transition-metal-catalyzed asymmetric reactions, but other stoichiometric asymmetric processes are also used. Through this study, we have successfully established multiple methods of preparing various planar-chiral transition-metal complexes in highly enantiomerically enriched forms.

研究分野：有機金属化学

キーワード：面不斉触媒 オレフィン・メタセシス 不斉合成 均一系触媒 メタロセン 非対称化 不斉配位子 有機

## 1. 研究開始当初の背景

「立体選択的合成手法の開発」は、有機合成化学における最重要課題の一つである。炭素原子は  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ - といった多様な混成軌道を形成し、それぞれが異なる立体化学を有する。このため多くの有機化合物において複雑な立体化学が関与し、その合成には様々な立体選択的合成反応が必要になる。一方、遷移金属原子を含む化合物では  $d$ -軌道、 $f$ -軌道、およびそれらを含む混成軌道が結合に関与するため、通常有機化合物ではあり得ない複雑な三次元構造が形成される (Figure 1)。しかしながら、遷移金属化合物の立体化学を精密に制御する合成法は、19世紀の Werner らによる古典的な研究がわずかにあるのみであり、特に「キラルな遷移金属錯体を『触媒的に不斉合成』する」報告例は皆無に近かった。その理由としては、以下の点が挙げられる：① 独特の反応性を有する遷移金属化合物の精密合成はそもそも困難、② 遷移金属錯体は配位子の解離/再配位や pseudorotation による fluxional な挙動を示すことが多々あり、その立体化学を精密に制御することに化学的な意味が無い場合がある、③ キラルな遷移金属化合物の合成的な応用例が限られていたため、純粋な科学的な興味を除いて、それらを不斉合成することへの十分な動機づけがなかった。



近年、金属中心不斉を有する有機金属錯体が優れた不斉触媒/不斉試薬として作用する例が報告されている。また、面不斉( $\pi$ -アリー)クロム錯体や面不斉メタロセンは従来より不斉源として多方面に利用されている。しかしこれらの「有機合成上有用なキラルな遷移金属化合物」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/不斉補助基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、**光学活性キラル遷移金属錯体を効率的に合成する手法の開発**は、この分野の今後の発展のための急務である。

## 2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では「**立体選択的有機合成手法を駆使して『キラルな遷移金属錯体をエナンチオ選択的に合成する手法』の開発**」を

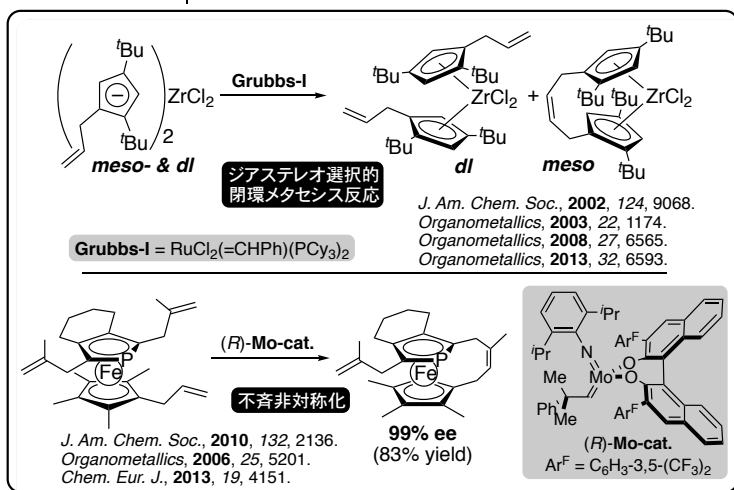
目指した。本研究で合成対象とするのは「不斉触媒として利用可能な遷移金属錯体」であり、その不斉合成が達成された後には、不斉触媒としての応用も検討する。「遷移金属錯体の精密合成」に利用する手法は、均一系遷移金属触媒反応を軸に、必要に応じて量論的な不斉合成プロセスも用いる。具体的には、以下の点を検討課題とする。

- ① **配位不飽和・面不斉ジルコノセン錯体の不斉合成と不斉触媒としての応用**。この項目では、申請者による「面不斉フェロセンの不斉合成反応」を「より挑戦的(配位不飽和錯体)でより有用(潜在的な不斉触媒)な遷移金属化合物」に拡張することを試みる。
- ② **ハーフサンドイッチ錯体の触媒的不斉合成**。ここでは「金属中心不斉錯体」や「面不斉錯体」の不斉合成を試みる。これらの錯体もまた、潜在的な不斉触媒/不斉試薬である。
- ③ **面不斉を制御した置換基導入/環化反応による「面不斉フェロセンが縮環したヘテロ環化合物」のエナンチオ選択的合成法の開発**。ここで提案する一連の反応によって得られるヘテロ環化合物には、不斉プレンステッド酸、不斉ルイス塩基としての性質/応用が考えられる。

本研究計画によるターゲットであるキラルな遷移金属錯体の多くは、それ自身が不斉触媒として機能する。これらの遷移金属錯体を十分に高い選択性で得ることができれば、生成物を第二、第三の不斉反応へと利用しうる。すなわち、ここで提案するアプローチは「**不斉触媒を触媒的に不斉合成する**」という多重不斉反応を可能にし、有機合成上極めて効率的な不斉増殖手法となる。

## 3. 研究の方法

研究代表者は Mo-触媒, Ru-触媒によるオレフィン・メタセシス反応が様々な遷移金属基質に対しても適応可能なことを示し、閉環メタセシスによる架橋メタロセン類の合成



を報告している (*JACS*, **2002**, *124*, 9068, 他)。また、不斉メタセシス触媒を用いることにより「面不斉フェロセン類の速度論分割」や「プロキラルなフェロセン類の不斉非対称化」を実現し、様々な面不斉フェロセン類を 99% ee を越える高いエナンチオ選択性で得ることに成功している (*JACS*, **2010**, *132*, 2136, 他)。「面不斉メタロセンを 90% ee 以上の実用レベルでのエナンチオ選択性で触媒的に不斉合成する反応」は、申請者らの報告が世界最初の例である。さらには、不斉メタセシスによる反応系を面不斉( $\pi$ -アレーン)クロム錯体の触媒的不斉合成にも拡張した (*ACIE*, **2012**, *51*, 2951)。この反応により得られた面不斉クロム錯体を適宜誘導化して得られるホスフィン類が、種々のロジウム触媒反応において優れた不斉配位子となることを見出している (*JACS*, **2014**, *136*, 9377)。

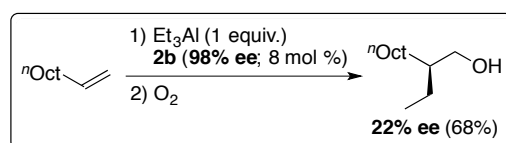
本研究では、これらの知見をベースとして、さらなる展開を試みる。

#### 4. 研究成果

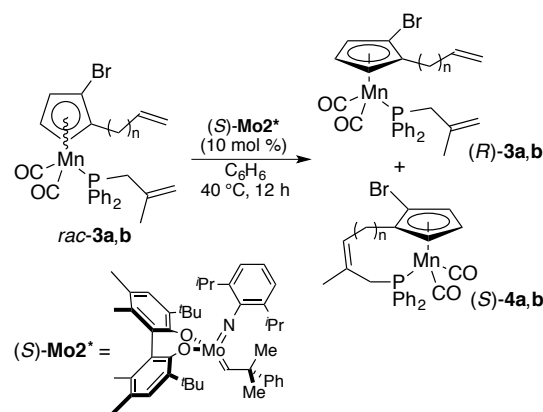
**① 面不斉ジルコノセン錯体の不斉合成と応用** 本項目では新たに面不斉ジルコノセンの触媒的不斉合成法の開発と、得られる光学活性ジルコノセンの応用研究を行った。「1,3-ジメタリルインデニル配位子」と「アリルシクロペンタジエニル配位子」を導入したプロキラルな  $C_2$  対称ジルコノセン **3a** に対し、不斉メタセシス触媒であるモリブデン-アルキリデン錯体を作用させると架橋反応は進行せず、二分子間でのクロス・メタセシス生成物のみが得られた。同基質に不斉ルテニウム触媒 (*R,R*)-**Ru**\* を作用させると面不斉架橋体を得られたが、収率、エナンチオ選択性ともに不十分であった。ここで、ジルコノセンはベント型メタロセンであることから、 $C_4$ -架橋部は長すぎるとの考察から、「ビニルシクロペンタジエニル配位子」を導入した新たな基質 **3b** を合成したところ、(*R*)-**Mo1**\* 触媒存在下で予想通り架橋反応が速やかに進

行し、91% ee の高いエナンチオ選択性を示した。ここで、インデニル上のアルケニル置換基を 2-エチルアリル基に変更するとさらなるエナンチオ選択性の向上が見られ、最高 98% ee で架橋ジルコノセン錯体が高い収率で得られた。

こうして得られた面不斉架橋ジルコノセン錯体 **3b** (98% ee) を不斉カルボアルミニウム化反応 (ZACA 反応) の不斉触媒として応用したところ、生成物であるキラルアルコールを 22% ee の不斉収率で与えることを見出した。すなわち本手法は「不斉触媒を『触媒的に不斉合成』する」反応である。

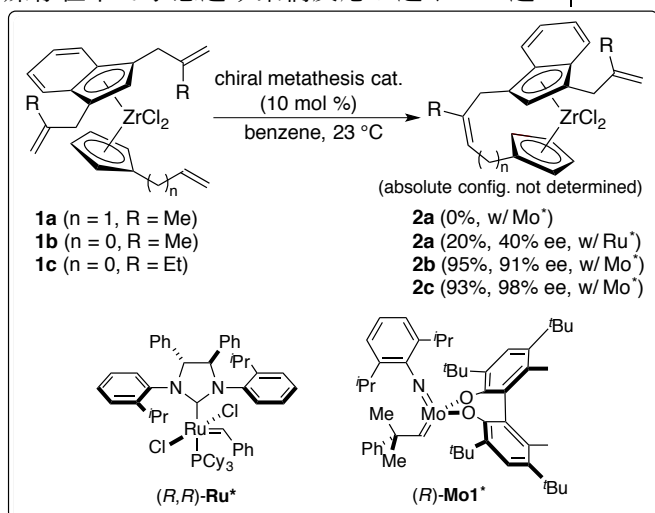


#### ② ハーフサンドイッチ型マンガン錯体の触媒的不斉合成



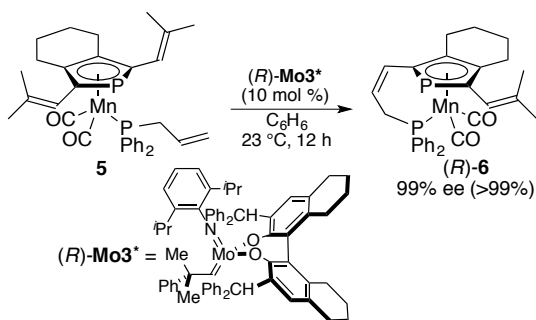
	( <i>R</i> )- <b>3</b>	( <i>S</i> )- <b>4</b>	$k_{rel}$
$n = 0$ ( <b>3a/4a</b> )	98% ee (47%)	93% ee (50%)	127
$n = 1$ ( <b>3b/4b</b> )	35% ee (48%)	37% ee (42%)	3.0

我々はすでに ( $\eta^5$ -alkenyl-Cp)Mn(CO)<sub>2</sub>-allylphosphine) 錯体が、閉環メタセシス反応により定量的に架橋できることを報告している。ここで  $\eta^5$ -2-bromo-1-alkenyl-Cp 基を有する面不斉マンガン錯体のラセミ体 *rac*-**3a,b** を基質として用い、不斉モリブデン-アルキリデン触媒 (*S*)-**Mo2**\* を作用させると、速度論分割により光学活性な面不斉マンガン錯体を得られることを見出した (上図)。この反応のエナンチオ選択性は Cp 環上のアルケニル置換基により大きな影響を受け、vinyl-Cp 体 **3a** では相対速度定数  $k_{rel} = 127$  という非常に高い選択性を示すのに対し、allyl-Cp 体 **3b** では相対速度定数  $k_{rel}$  の値はわずかに 3.0 に過ぎない。なお、ここで得られる架橋体 (*R*)- or (*S*)-**3a** のブ

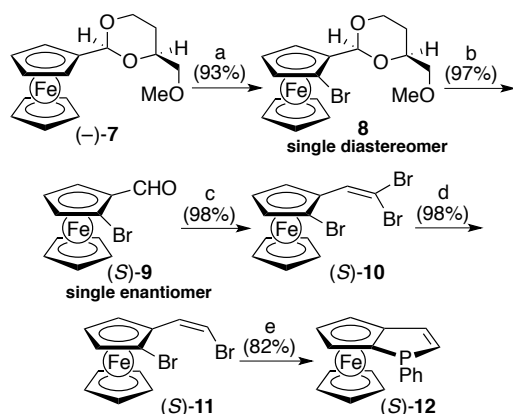


ロモ基を通常的手法によりジアリルホスフィノ基で置換して得られる誘導体は優れた不斉ホスフィン-オレフィン二座配位子として作用し、様々なロジウム触媒反応において99% ee を超える非常に高いエナンチオ選択性を示すことを見出した。

$\eta^5$ -2,5-ジアルケニルホスホリル基を有する  $C_5$  対称ホスファシマントレン誘導体を基質として不斉モリブデン-アルキリデン触媒 (*R*)-**Mo3\*** を作用させると、不斉非対称化により光学活性な面不斉マンガン錯体が得られる。この反応のエナンチオ選択性はホスホリル基上のアルケニル置換基の構造により大きな影響を受け、下図に示す  $\beta,\beta$ -dimethylvinyl 基を有する基質 **5** では99% ee というほぼ完全なエナンチオ選択性で架橋体 (*R*)-**6** が定量的に得られる。



**③ 面不斉フェロセン縮環ホスホールのエナンチオ選択的合成法** 平面性のヘテロ環化合物をフェロセンに縮環させると面不斉となる。ここでは「フェロセン縮環面不斉ホスホール」をエナンチオ選択的に合成する手法を開発した。我々の合成戦略は、(i) フェロセン母核上の隣接位に「面不斉を制御して」適切な置換基を導入し、(ii) 導入した置換間での閉環反応によりヘテロ環を構築する、の2点である。

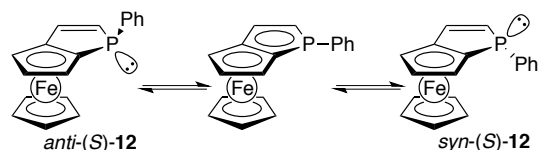


a)  $t$ -BuLi, then  $p$ -BrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br; b) TsOH, H<sub>2</sub>O; c) CBr<sub>4</sub>, PPh<sub>3</sub>; d) HSn $t$ Bu<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (cat.); e)  $t$ -BuLi, PhPBr<sub>2</sub>

フェロセン縮環面不斉ホスホール (*S*)-**12** は、上図のルートにより単一のエナンチオマーとして合成できた。キラルなアセタール (-)-**7** と *tert*-ブチルリチウムとの反応は、非

常に高いジアステレオ選択性 (>99% d.e.) で進行し、プロモ体 **8** が単一のジアステレオマーとして得られる。アセタール部位を加水分解後、Wittig 反応によりジプロモオレフィンへと変換し、パラジウム触媒による位置選択的還元によりジプロモ体 (*S*)-**11** が得られる。これを二重リチオ化/ジプロモフェニルホスフィンとの反応により、面不斉ホスホール (*S*)-**12** が高収率で得られた。

リン原子が中心不斉を有するため、ホスホール (*S*)-**12** は二種類のジアステレオマーとして存在する。しかしながらホスホールはリン上の非共有電子対を取り込んだ弱い芳香族性を示すため、室温においてもジアステレオマー間での平衡が観測できる。



ここで示した合成戦略は、他の「メタロセン縮環面不斉ヘテロ環化合物」のエナンチオ選択的合成にも一般的に適用可能であり、現在、類縁化合物の合成を検討中である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計20件)

- Ogasawara, M.; Tseng, Y.-Y.; Uryu, M.; Ohya, N.; Chang, N.; Ishimoto, H.; Arae, S.; Takahashi, T. Kamikawa, K., "Molybdenum-Catalyzed Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral ( $\eta^5$ -Phosphacyclopentadienyl) manganese(I) Complexes and Application in Asymmetric Catalysis", *Organometallics* **2017**, 36, 4061-4069, (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00704), 査読有。
- Ogasawara, M.; Sasa, H.; Hu, H.; Amano, Y.; Nakajima, H.; Takenaga, N.; Nakajima, K.; Kita, Y.; Takahashi, T.; Dohi, T., "Atropisomeric Chiral Diiododienes (*Z,Z*)-2,3-Di(1-iodoalkylidene)tetralins: Synthesis, Enantiomeric Resolution, and Application in Asymmetric Catalysis", *Org. Lett.* **2017**, 19, 4102-4105, (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01876), 査読有。
- Ichio, H.; Murakami, H.; Chen, Y.-C.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Palladium-Catalyzed  $S_N2'$ -Cyclization of Ambivalent (Bromoalkadienyl)malonates: Preparation of Medium- to Large-Membered Endocyclic Allenes", *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7503-7511, (DOI: 10.1021/acs.joc.7b01204), 査読有。
- Wang, Y.; Harada, T.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Wang, H.; Wang, S.; Ye, X.; Ogasawara, M.; Nakano, T., "Isolation and Photo Transformation of Enantiomerically Pure Iridium(III) Bis[4,6-difluorophenyl]pyridinato- $N,C^2$ ]picolinat e", *RSC Adv.* **2017**, 7, 29550-29553, (DOI:

10.1039/c7ra04141a), 査読有.

(5) Ogasawara, M.; Tseng, Y.-Y.; Liu, Q.; Chang, N.; Yang, X.; Takahashi, T.; Kamikawa, K., "Kinetic Resolution of Planar-Chiral ( $\eta^5$ -Bromocyclopentadienyl)manganese(I) Complexes by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis", *Organometallics* **2017**, *36*, 1430-1435, (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00125), 査読有.

(6) Kamikawa, K.; Tseng, Y.-Y.; Jian, J.-H.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Planar-Chiral Phosphine-Olefin Ligands Exploiting a (Cyclopentadienyl)manganese(I) Scaffold to Achieve High Robustness and High Enantioselectivity", *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1545-1553, (DOI: 10.1021/jacs.6b11243), 査読有.

(7) Hu, H.; Wu, W.-Y.; Takahashi, T.; Yoshida, K.; Ogasawara, M., "Enantioselective Synthesis of Ferrocene- or Cymantrene-Fused Planar-Chiral Phospholes", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 325-329, (DOI: 10.1002/ejic.201600875), 査読有.

(8) 小笠原正道、「均一系オレフィン・メタセシス反応による面不斉遷移金属錯体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」、*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 14-21, (DOI: 10.4019/bjscc.70.14), 査読有.

(9) 小笠原正道、「モリブデン触媒不斉オレフィン・メタセシスによる面不斉遷移金属錯体の触媒的不斉合成」、*Organometallic News* **2017**, 52-57, 査読有.

(10) Toyomori, Y.; Tsuji, S.; Mitsuda, S.; Okayama, Y.; Mori, A.; Kobayashi, T.; Miyazaki, Y.; Yaita, T.; Arae, S.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Bithiophene with Winding Vine-Shaped Molecular Asymmetry: Preparation, Structural Characterization, and Enantioselective Synthesis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1480-1486, (DOI: 10.1246/bcsj.20160265), 査読有.

(11) Kotani, S.; Kai, K.; Shimoda, Y.; Hu, H.; Gao, S.; Sugiura, M.; Ogasawara, M.; Nakajima, M., "Concise Asymmetric Construction of  $C_2$ -Symmetric 1,9-Diarylnonanoids Using Hypervalent Silicon Complex: Total Synthesis of (-)-Ericanone", *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 376-379, (DOI: 10.1002/asia.201501080), 査読有.

(12) Ogasawara, M.; Arae, S.; Watanabe, S.; Nakajima, K.; Takahashi, T., "Kinetic Resolution of Planar-Chiral Ferrocenylphosphine Derivatives by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis and Their Application in Asymmetric Catalysis", *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1308-1315, (DOI: 10.1021/acscatal.5b02692), 査読有.

(13) Ogasawara, M., "Cross-Coupling Reactions

Other Than Suzuki-Miyaura Coupling", In *Science of Synthesis, Reference Library 2016/5a (N-Heterocyclic Carbenes in Catalytic Organic Synthesis 1)*; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **2016**; Volume 1, pp. 141-159, 査読有.

(14) 小笠原正道、「メタセシス反応による面不斉遷移金属錯体の触媒的不斉合成」、*ファインケミカル*, **2016**, *45*, 15-23, 査読有.

(15) Tseng, Y.-Y.; Kamikawa, K.; Wu, Q.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Ring-Closing Metathesis of ( $\eta^5$ -Alkenylcyclopentadienyl)(alkenylphosphine)manganese(I) Dicarbonyl Complexes", *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2255-2264, (DOI: 10.1002/adsc.201500343), 査読有.

(16) Ogasawara, M.; Wada, S.; Isshiki, E.; Kamimura, T.; Yanagisawa, A.; Takahashi, T.; Yoshida, K., "Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Ferrocene-Fused 4-Pyridones and Their Application in Construction of Pyridine-Based Organocatalyst Library", *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2286-2289, (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01044), 査読有.

(17) Arae, S.; Nakajima, K.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Enantioselective Desymmetrization of 1,2,3-Trisubstituted Metallocenes by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Intraannular Ring-Closing Metathesis", *Organometallics* **2015**, *34*, 1197-1202, (DOI: 10.1021/om5011484), 査読有.

(18) Okayama, Y.; Tsuji, S.; Toyomori, Y.; Mori, A.; Arae, S.; Wu, W.-Y.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Enantioselective Synthesis of Macrocyclic Heterobiaryl Derivatives of Molecular Asymmetry by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4927-4931, (DOI: 10.1002/anie.201500459), 査読有.

(19) Kamikawa, K.; Arae, S.; Wu, W.-Y.; Nakamura, C.; Takahashi, T.; Ogasawara, M., "Simultaneous Induction of Axial and Planar Chirality in Arene-Chromium Complexes by Molybdenum-Catalyzed Enantioselective Ring-Closing Metathesis", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4954-4957, (DOI: 10.1002/chem.201500226), 査読有.

(20) Arae, S.; Ogasawara, M., "Catalytic Asymmetric Synthesis of Planar-Chiral Transition-Metal Complexes", *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1751-1761, (DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.01.130), 査読有.

[学会発表] (計 17 件)

(1) Ogasawara, M., "Atropisomeric Chiral Dienes in Asymmetric Catalysis", International Congress on Pure & Applied Chemistry 2017

(ICPAC 2018), Siem Reap, Cambodia, March 7-10, 2018.

(2) Ogasawara, M., "Synthesis and Catalytic Applications of Novel Atropisomeric Chiral Dienes", Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON 2018), Hat Yai, Thailand, February 7-9, 2018.

(3) 小笠原正道、「均一系遷移金属触媒による遷移金属錯体の不斉合成法の開発と応用」、2017 年日本化学会中国四国支部徳島地区化学講演会、日本化学会中国四国支部、徳島大学理工学部（徳島県徳島市）、2017 年 12 月 11 日。

(4) Ogasawara, M., "Atropisomeric Chiral Dienes in Asymmetric Catalysis", 2017 International Symposium on Chemistry Frontiers, Shanghai, China, December 2, 2017.

(5) 小笠原正道、「均一系遷移金属触媒による立体選択的分子変換反応」、第 11 回触媒道場、触媒学会西日本支部、サンピアシリーズ（高知県高知市）、2017 年 9 月 25-26 日。

(6) 小笠原正道、「均一系遷移金属触媒による遷移金属錯体の不斉合成」、第 33 回若手化学者のための化学道場、有機合成化学協会中国四国支部、レーク大樹（鳥取県鳥取市）、2017 年 9 月 1-2 日。

(7) Ogasawara, M., "Mo-Catalyzed Asymmetric Synthesis of *P*-Stereogenic Phosphine Derivatives by "Formal" Cross-Metathesis on Arene-Cr Complexes", International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017), Ho Chi Minh City, Vietnam, June 8-10, 2017.

(8) Ogasawara, M., "Design and Synthesis of Phosphine-Olefin Ligands with Planar-Chiral Metal Complex Scaffold and Application in Asymmetric Catalysis", 2017 Priestley Medalist: Symposium in honor of Tobin J. Marks, The 253rd ACS National Meeting, San Francisco, CA, USA, April 2-6, 2017.

(9) Ogasawara, M., "Total Synthesis of Axially Chiral Naturally Occurring Allenes Utilizing Palladium-Catalyzed Allene Synthesis Reaction", Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017), Bangkok, Thailand, February 2-3, 2017.

(10) Ogasawara, M., "Catalytic Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Transition-Metal Complexes and Their Applications", TMU and PetroMat Joint Mini Symposium, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, February 1, 2017.

(11) 小笠原正道、「均一系遷移金属触媒による遷移金属錯体の立体選択的分子変換」、有機金属部会平成 28 年度第 4 回例会、近畿化学協会有機金属部会、大阪大学産業科学研究所講堂（大阪府茨木市）、2017 年 1 月 27 日。

(12) Ogasawara, M., "Enantioselective Synthesis of *P*-Stereogenic Phosphine Derivatives by Molybdenum-Catalyzed "Formal" Cross-Metathesis: Use of Chromium-Template for High Enantio-, Chemo-, and *E/Z*-Selectivities", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016), Howard Civil Service International House, Taipei, Taiwan, November 10-14, 2016.

(13) Ogasawara, M., "Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Zirconocenes by Asymmetric Ring-Closing Metathesis and Their Application in ZACA Reaction", International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016 (ISPAC 2016), Kuching, Malaysia, August 16-18, 2016.

(14) 小笠原正道、「均一系遷移金属触媒による遷移金属錯体の立体選択的分子変換とその応用」、第 49 回有機金属若手の会 夏の学校、近畿化学協会有機金属部会、東海大学婦恋高原研修センター（群馬県吾妻郡婦恋村）、2016 年 7 月 11-13 日。

(15) Ogasawara, M., "Catalytic Asymmetric Synthesis of Planar-Chiral Zirconocene Derivatives and Their Application in Carbometallation Reactions", Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON 2016), Bangkok, Thailand, February 9-11, 2016.

(16) Ogasawara, M., "Catalytic Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Zirconocenes and Application in Asymmetric Catalysis", International Science & Nature Congress (ISNaC2015), Kuala Lumpur, Malaysia, September 21-23, 2015.

(17) 小笠原正道、「面不斉遷移金属錯体の触媒的不斉合成と有機合成反応への応用」、Symposium on Molecular Chirality、分子不斉研究機構 (MCRO)、早稲田大学西早稲田キャンパス（東京）、2015 年 6 月 12-13 日。

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

小笠原 正道 (OGASAWARA MASAMICHI)  
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授

研究者番号：7 0 3 0 1 2 3 1

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし