

17年 1月 13日

| | | |
|----------|-------|--------|
| 機能材料工学専攻 | 学籍番号 | 005024 |
| 申請者氏名 | 土屋 康典 | |

| | |
|--------|------------------|
| 指導教員氏名 | 岩 佐 精 二 竹 市 力 |
|--------|------------------|

論 文 要 旨 (博士)

| | |
|------|---|
| 論文題目 | Asymmetric Catalytic Reactions with New Chiral Tridentate Oxazoline-Transition Metal Complexes (新規キラル三座配位子オキサゾリン-遷移金属錯体を用いた触媒的不斉反応) |
|------|---|

(要旨 1,200字程度)

光学活性 2,6-ビスオキサゾリニルフェニル骨格(以後フェボックスと呼ぶ)は C_2 対象のピンスー型配位子として研究されてきた。これらの錯体は、キラルな遷移金属ルイス酸としてアリルスズとアルデヒドとの不斉アリル化反応、Danishefsky ジエンを用いた不斉 Dieals-Alder 反応やアルジミンの不斉アルキル化反応などに応用されている。このように、これまで、フェボックス-遷移金属錯体はルイス酸触媒反応以外の酸化-還元過程を含む反応は検討されていない。

一方、2,6-ビスオキサゾリニルピリジン (ピボックス) はロジウム-ピボックス錯体を触媒とした不斉ヒドロシリル化反応、ルテニウム-ピボックス錯体を触媒とした不斉エポキシ化反応やルテニウム-ピボックス錯体を触媒としたシクロプロパン化反応などの有用な配位子として研究されてきた。

そこで、筆者はフェボックス-ロジウム錯体とピボックス-ルテニウム錯体に注目し、以下の2つの方向性を持って研究をおこなうこととした。

1. フェボックス-ロジウム錯体を触媒に用いたシラン類との不斉触媒反応の開発
2. 新規水溶性ピボックス-ルテニウム錯体の合成とアルコール系溶媒あるいは2層系溶媒中での不斉シクロプロパン化反応の検討

筆者は、さらに上述した2つの指針をもとに4つの研究テーマを立てた。

第2章では、筆者はロジウム-フェボックス錯体を触媒として、スチレンとアルコキシシラン類との不斉ヒドロシリル化反応について検討した。シランとしては、アルキルシランよりもアルコキシシランのほうが、高いエナンチオ選択性で生成物が得られることが、明らかとなった (4-クロロスチレン; 95% ee)。また錯体としてはロジウム-フェボックス塩化物錯体よりもカチオン錯体を触媒に用いることで反応時間が短縮されることを見出した。

第3章では、ロジウム-フェボックス錯体を触媒とした α,β -不飽和エステルの不斉共役還元反応について検討した。種々のシランについて検討した結果、ヒドロシリル化のときと同様、ジエトキシメチルシランを用いた時がよい結果が得られ、特にアセテート錯体を触媒としたとき、収率97%、エナンチオ選択性96%と最もよい結果を与えた。

第4章では、ロジウム-フェボックス錯体を触媒として、 α,β -不飽和エステルとアルデヒドの還元的アルドール反応について検討した。その結果、ロジウム-フェボックス錯体は α,β -不飽和エステルとアルデヒドの還元的アルドール反応において高いアンチ選択性 (1-ナフチル; *anti*:*syn* = 98:2) とエナンチオ選択性 (2-ナフチル; 96% ee) を示すことが明らかとなった。

第5章では、ヒドロキシメチルピボックスによるプロトン性媒体中での不斉シクロプロパン化反応について紹介している。筆者は、新規に水溶性ピボックスを合成し、分子間および分子内シクロプロパン化反応を行った。また、錯体の再利用についても検討した。その結果、分子間反応において、pybox-hm-Ru錯体を触媒に用いると、トルエン/水中で、高い立体選択性を示し、錯体を再利用してもその選択性を維持していることを明らかにした。