

専攻	材料科学	学籍番号	937852	指導教官氏名	西山久雄
申請者氏名	木 淳 鳳				永島 英夫

論文要旨

論文題目	光学活性オキサゾリン配位子とその金属錯体の合成と触媒化学
------	------------------------------

(要旨 和文 1,200 字程度)

(1)

不斉合成は光学活性物質を提供する極めて重要な化学技術である。近年特にC₂対称性を持った配位子が有効な修飾剤として注目され高選択的不斉触媒に利用されている。本博士論文では光学活性オキサゾリン配位子とロジウムおよびルテニウム錯体を用いる様々な触媒的不斉合成について検討を行ったので報告する。

2置換および4置換シクロヘキサノン誘導体のヒドロシリル化について検討した。三座配位子Pyboxのロジウム錯体系でのヒドロシリル化は、2置換シクロヘキサノンの場合、光学純度90%以上で2級アルコールを得ることができた。4置換シクロヘキサノンの場合はシスアルコールよりトランスアルコールが主生成物となり、本ヒドロシリル化反応は速度論的支配より熱力学的支配で反応が進行することを発見した。一方新しい四座配位子Bipymoxを2,6-ジブromoピリジンから合成し、ケトン類のヒドロシリル化を検討したところ、触媒活性および不斉誘導に効果が見いだされた。すなわち、アセトフェノンのヒドロシリル化は90% eeでフェネチルアルコールを与えた。この四座配位子Bipymoxとルテニウム錯体系では、かなり安定な錯体を生成することを見いだしX-線構造解析よりBipymoxは四座配位子であることを明らかにした。

三座配位子Pyboxとルテニウム錯体系では、一つの配位不飽和の活性部位がある点に着目し、これを利用してオレフィン類の不斉シクロプロパン化に応用した。具体的には、スチレンとジアゾアセテートの反応で得られたシクロプロパン化合物は、トランス対シスの比が約90 : 10、光学純度が90% ee以上と極めて高度な選択性を有することを見いだした。ルテニウム錯体を用いる不斉シクロプロパン化として初めての例である。

このシクロプロパン化の中間体と考えられるカルベン錯体の合成について検討した。まず、(p-シメン)RuCl₂とジアゾアセテートの反応では直接カルベンの存在を観察することができなかった。しかしトリメチルシリルジアゾメタンを用いた場合は安定なカルベンおよびアジン錯体を得ることができた。カルベン部位の存在を配位子移動反応によっても明らかにした。得られたカルベン錯体は不斉シクロプロパン化および二量化反応に触媒活性があることも発見した。一方、3,3'-ジフェニルシクロプロペンとPybox-ルテニウム錯体の反応ではビニルカルベン錯体を定量的な収率で得ることができた。得られたカルベン錯体のカルベン部位移動反応では、金属上に配位したカルベンから不斉誘導を観察することができた。このようにシクロプロパン化反応がカルベン中間体を經由して反応が進行することを明らかにした。さらにビニルカルベン部位のシラン類への移動によりアリルシランの生成する現象を発見した。