



Title	STUDIES ON SYNTHESIS AND APPLICATION OF NOVEL C2-SYMMETRIC FERROCENE LIGANDS WITH PLANAR CHIRALITY
Author(s)	張, 万斌
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40191">https://hdl.handle.net/11094/40191</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	張 万 賴
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学 位 記 番 号	第 13102 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON SYNTHESIS AND APPLICATION OF NOVEL C <sub>2</sub> -SYMMETRIC FERROCENE LIGANDS WITH PLANAR CHIRALITY (面不斉をもつ新規 C <sub>2</sub> 対称フェロセン配位子の合成と応用に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 池田 功 教授 足立 吟也 教授 野村 正勝 教授 福住 俊一 教授 米山 宏 教授 松林 玄悦 教授 野島 正朋 教授 大島 巧

## 論文内容の要旨

本論文は、面不斎をもつ C<sub>2</sub> 対称のフェロセン配位子の合成、錯形成および不斎触媒反応への応用に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 4 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、とくにフェロセンのリチオ化により面不斎をもつキラルフェロセン配位子の合成と不斎触媒反応への応用のこれまでの報告例を紹介し、さらに、本研究の概略についても示している。

第一章では、キラルなアミノアルコールと 1, 1'-フェロセンジカルボン酸から対応するアミドとメシレート中間体を経て、C<sub>2</sub> 対称の 1, 1'-ビス(オキサゾリニル)フェロセンを高収率で合成することに成功している。さらに、1, 1'-ビス(オキサゾリニル)フェロセンを高選択的に o, o'-ジリチオ化し、MeI や Ph<sub>2</sub>PCl などの求電子剤と反応させることによって、面不斎をもつ C<sub>2</sub> 対称四置換フェロセン配位子を開発することに成功している。

第二章では、前章で合成した四置換ジホスフィノビス(オキサゾリニル)フェロセン配位子と Pd(II)との錯形成について検討した結果、一核の P, P-キレート錯体ではなく、二核の P, N-キレート錯体が生成することを示している。さらに、これら配位子を用いて、Pd 触媒による不斎アリル置換反応を行った結果、99% という極めて高い光学収率が達成できることを明らかにしている。また、本種類の配位子の面不斎はこの反応の生成物の光学収率およびキラル性に影響がないことを明らかにしている。

第三章では、第一章で合成した C<sub>2</sub> 対称のジホスフィノビス(オキサゾリニル)フェロセン化合物を用いて、面不斎のみをもつ C<sub>2</sub> 対称のジホスフィノフェロセン配位子の合成に初めて成功し、不斎アリル置換反応に対して検討した結果、この配位子を用いた場合はこれまでに報告されている他の C<sub>2</sub> 対称のキラルなジホスフィン配位子を用いた反応例よりも、高い光学収率を与えることを明らかにしている。

第四章では、第一章で合成した C<sub>2</sub> 対称の四置換化合物を用いて、フェロセンの面不斎のみをもつ C<sub>2</sub> 対称のキラルなジオール配位子の合成に成功している。この配位子と Ti との錯形成について検討した結果、生成した Ti 錯体は安定な不斎配位空間を与えることを明らかにしている。

結論では、以上の結果についての総括を記している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機金属化学的、立体化学的ならびに不斉合成化学的に興味のもたれる面不斎をもつ新規  $C_2$  対称フェロセン配位子の合成、錯形成および不斉触媒反応への応用を目的としたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 1, 1'-フェロセンジカルボン酸とキラルなアミノアルコールから、メシレート中間体を経るという新規な方法を用いて、 $C_2$  対称の 1, 1'-ビス(オキサゾリニル)フェロセンを高収率で合成することに成功している。
  - (2) 上で合成した 1, 1'-ビス(オキサゾリニル)フェロセン化合物を高選択的に  $\alpha, \alpha'$ -ジリチオ化し、MeI や  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  などの求電子剤と反応させることによって、面不斎をもつ新規  $C_2$  対称四置換フェロセン配位子を合成することに成功している。
  - (3) 上で合成した四置換ジホスフィノビス(オキサゾリニル)フェロセン配位子と Pd(II) との錯形成について検討した結果、一核の P, P-キレート錯体ではなく、二核の P, N-キレート錯体が生成することを明らかにしている。さらに、これら配位子を用いて、Pd触媒による不斉アリル置換反応を行った結果、99% という極めて高い光学収率が達成できることを明らかにしている。
  - (4) 面不斎のみをもつ  $C_2$  対称のジホスフィノフェロセン配位子の合成に初めて成功し、不斉アリル置換反応に対して検討した結果、この配位子を用いた場合はこれまでに報告されている他の  $C_2$  対称のキラルなジホスフィン配位子を用いた反応例よりも、高い光学収率を与えることを明らかにしている。
  - (5) フェロセンの面不斎のみをもつ  $C_2$  対称のキラルなジオール配位子の合成に成功し、この配位子と Ti との錯形成について検討した結果、生成した Ti 錯体は安定な不斉配位空間を与えることを明らかにしている。
- 以上のように、本論文はいくつかの面不斎をもつ新規  $C_2$  対称のフェロセン配位子の合成法を確立するとともに、これら配位子の錯形成ならびに不斉触媒反応への応用などに関して非常に有用な結果を得たもので、フェロセン配位子および不斉触媒反応の開発に関する重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は有機金属化学、立体化学ならびに不斉合成化学分野に対して貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。