



| | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | STUDY ON PREPARATION AND APPLICATION OF NOVEL MULTI-CHIRAL OXAZOLINE LIGANDS WITH A CHIRAL BACKBONE |
| Author(s) | 今井, 善胤 |
| Citation | 大阪大学, 2000, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/42138 |
| 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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名 | いま い よし たね 今 井 喜 胤 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 5 3 9 0 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成12年 3 月 24 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻 |
| 学 位 論 文 名 | STUDY ON PREPARATION AND APPLICATION OF NOVEL MULTI-CHIRAL OXAZOLINE LIGANDS WITH A CHIRAL BACKBONE (キラル骨格を有する新規マルチキラルオキサゾリン配位子の合成と 応用に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 池 田 功 |
| | (副査) 教 授 坂 田 祥 光 教 授 村 井 眞 二 教 授 神 戸 宣 明 教 授 松 林 玄 悦 教 授 田 中 稔 教 授 井 上 佳 久 教 授 野 村 正 勝 教 授 馬 場 章 夫 教 授 黒 沢 英 夫 教 授 眞 嶋 哲 朗 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、キラル骨格を有する新規マルチキラルオキサゾリン配位子の合成と応用に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論5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、本研究の概略について示している。

第一章では、1、3-ジオキサラン構造を基本骨格とするビスオキサゾリン配位子を新しい合成ルートを開発することにより合成し、これらを用いたロジウム触媒不斉ヒドロシリル化反応を行った結果、不斉因子の組み合わせにより、多様な不斉場が構築できることを確認している。

第二章では、ビフェニル構造を基本骨格とし、内部自由回転軸を有するビスオキサゾリン配位子を合成している。本配位子は、内部自由回転軸を有しているにもかかわらず、銅(I)との配位により、軸不斉が1種類の錯体しか与えないことを見出し、軸不斉の誘起・固定化に成功している。さらに、本錯体を用いた不斉シクロプロパン化反応において、高い光学収率を与えることを示している。これは、二つのオルト置換基しかもたない初めてのビフェニル骨格軸不斉キラル触媒である。

第三章では、分子内回転軸をもつ C_2 -対称キラル1、1'-ビスオキサゾリンフェロセン配位子が銅(I)と1:1錯体を形成し、キラルオキサゾリンと面不斉との相乗効果により、配位子のCp環のねじれ方向の制御が可能であることを明らかにしている。

第四章では、バイアリアル構造を基本骨格とし、オキサゾリニル基に、ホスフィノ基、チオ基を導入したオキサゾリン配位子を開発している。これらを用いたパラジウム触媒不斉アリル置換反応において、P、N-配位子は軸不斉の異なる両方の配位子とも高い触媒活性と不斉誘起能を示し、オキサゾリンの中心不斉に優先して、軸不斉が生成物の絶対配置の決定に働くことを明らかにしている。一方、S、N-配位子では、軸不斉の違いにより触媒活性に大きな差があることを示し、とりわけ内部回転軸を有するS、N-配位子は、パラジウム(II)により軸不斉の誘起・固定化が起こることを明らかにしている。

第五章では、バイアリアル構造を基本骨格としオキサゾリン環上にヒドロキシル基を有するオキサゾリン配位子を開発し、アルキル亜鉛を用いたアルデヒドの不斉アルキル化反応において新しい反応機構を提案している。また、内部回転軸を有する本配位子は、配位金属により、誘起させる軸不斉の制御が可能であ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、キラル骨格を有する新規マルチキラルオキサゾリン配位子の合成と応用に関するものである。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 1, 3-ジオキサラン構造を基本骨格とするビスオキサゾリン配位子を新しい合成ルートを開発することにより合成し、これらを用いたロジウム触媒不斉ヒドロシリル化反応を行った結果、不斉因子の組み合わせにより、多様な不斉場が構築できることを確認している。
- (2) ビフェニル構造を基本骨格とし、内部自由回転軸を有するビスオキサゾリン配位子を合成している。本配位子は、内部自由回転軸を有しているにもかかわらず、銅(I)との配位により、軸不斉が1種類の錯体しか与えないことを見出し、軸不斉の誘起・固定化に成功している。さらに、本錯体を用いた不斉シクロプロパン化反応において、高い光学収率を与えることを示している。これは、二つのオルト置換基しかもたない初めてのビフェニル骨格軸不斉キラル触媒である。
- (3) 分子内回転軸をもつ C_2 -対称キラル1, 1'-ビスオキサゾリンフェロセン配位子が銅(I)と1:1錯体を形成し、キラルオキサゾリンと面不斉との相乗効果により、配位子のCp環のねじれ方向の制御が可能なことを明らかにしている。
- (4) バイアリール構造を基本骨格とし、オキサゾリニル基に、ホスフィノ基、チオ基を導入したオキサゾリン配位子を開発している。これらを用いたパラジウム触媒不斉アリル置換反応において、P、N-配位子は軸不斉の異なる両方の配位子とも高い触媒活性と不斉誘起能を示し、オキサゾリンの中心不斉に優先して、軸不斉が生成物の絶対配置の決定に働くことを明らかにしている。一方S、N-配位子では、軸不斉の違いにより触媒活性に大きな差があることを示し、とりわけ内部回転軸を有するS、N-配位子は、パラジウム(II)により軸不斉の誘起・固定化が起こることを明らかにしている。
- (5) バイアリール構造を基本骨格としオキサゾリン環上にヒドロキシル基を有するオキサゾリン配位子を開発し、アルキル亜鉛を用いたアルデヒドの不斉アルキル化反応において新しい反応機構を提案している。また、内部回転軸を有する本配位子は、配位金属により、誘起させる軸不斉の制御が可能なことを明らかにしている。

以上のように、本論文はキラル骨格を有する新規マルチキラルオキサゾリン配位子の合成と応用について述べたものである。これらの成果は、不斉合成化学の分野だけでなく、広く有機合成化学、さらには有機金属化学の分野に対しても貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。