Osaka University Knowledge Archive

Title	スピロ骨格を有する新規含窒素配位子の開発と触媒的不斉反応への応用
Author(s)	加藤, 考浩
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45107
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【47】

氏　　名	加　藤　考　浩（かとう　たかひろ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　１８３８６　号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	**スピロ骨格を有する新規含窒素配位子の開発と触媒的不斉反応への応用**
論文審査委員	（主査） 教　授　笹井　宏明 （副査） 教　授　高橋　成年　　教　授　加藤　修雄

論　文　内　容　の　要　旨

光学活性体を効率的に得る手法の開発は、有機合成化学における重要な課題の一つである。中でも遷移金属触媒を用いる不斉合成法は有用であり、これまでに数多くの研究報告がある。しかし、不斉化が達成されていない触媒反応は数多く残されており、新規な不斉配位子の開発が必要とされている。

私は不斉配位子の骨格として報告例の少ないスピロ化合物に着目した。スピロ化合物は一つの四級炭素を中心に含むビシクロ骨格を有し、二つの環が互いに直交する構造を持つ。そのため、スピロ化合物は軸不斉を有するビナフチル骨格に比べ剛直であり、他の骨格には見られない特徴的な不斉場を構築する。例えば、当研究室ではスピロ骨格と二つのイソオキサゾリン環を有するスピロビスイソオキサゾリン配位子（SPRIXs）を開発し、触媒的不斉 Wacker 型環化反応や触媒的不斉アミノカルボニル化反応において、Pd(II)-SPRIXs 触媒が特異的に反応を促進することを見出している。

今回私は、スピロ化合物の有する特異な不斉場を活用した新規な配位子として、スピロ骨格を有するスピロビスオキサゾリン配位子及び、スピロビスイソオキサゾール配位子の合成を行った。

まず、*t*-ブチルスルフィニルイミンへの有機金属試薬のジアステレオ選択的な付加反応によるテトラエンの合成、閉環メタセシスを鍵反応とするスピロ骨格の構築及び、NBS を用いるオキサゾリン環形成反応により、8 工程でスピロビスオキサゾリン配位子を合成した。スピロビスオキサゾリン配位子は三種類のジアステレオマーとして得られた。そのうちの二種類のジアステレオマーの相対配置は X 線結晶構造解析により明らかにした。得られたスピロ型配位子は光学異性体分離カラムを用いて光学分割した。

合成したスピロビスオキサゾリン配位子を α-メチルスチレンとエチルグリオキシレートのカルボニル－エン反応に適用し、不斉誘起能を検討した。本配位子を用いた場合、収率 62%、不斉収率 84%で目的物を得た。これにより、本配位子が不斉配位子として十分に機能していることを確認した。また、スピロビスオキサゾリン配位子のパラジウム錯体の構造を X 線結晶構造解析により確認し、本配位子が二座配位子として機能することを明らかにした。

また、マロン酸ジエチルを出発原料に、分子内二重ニトリルオキシド環化付加反応を鍵反応とし、短工程でスピロビスイソオキサゾール配位子を合成した。スピロビスイソオキサゾール配位子を Wacker 型タンデム環化反応に適用し、不斉配位子としての評価を行った。その結果、二環式生成物が不斉収率 56%で得られた。本例はイソオキサゾール誘導体を不斉配位子として適用した初めての報告である。このことから、イソオキサゾール配位子が特異な触媒能

を示すことを見出した。

論文審査の結果の要旨

加藤考浩は、スピロ化合物の有する特徴的な不斉場を活用した新規な配位子として、スピロビスオキサゾリン配位子及び、スピロビスイソオキサゾール配位子のデザイン及び合成を行った。

スピロビスオキサゾリン配位子は、*t*-ブチルスルフィニルイミンへの有機金属試薬のジアステレオ選択的な付加反応によるテトラエンの合成と、これに引き続く閉環メタセシス反応を鍵反応とするスピロアミドの構築及び、NBSを用いるオキサゾリン環形成反応により、8工程で合成することに成功している。この配位子は、光学異性体分離カラムを用いて光学分割可能である。得られたスピロビスオキサゾリン配位子をα-メチルスチレンとエチルグリオキシレートのカルボニル－エン反応に適用し、収率62%、不斉収率84%で目的物を得ることに成功している。このように、スピロビスオキサゾリン配位子はオキサゾリン環に由来する高い汎用性が期待される。

これとは別の不斉配位子として、マロン酸ジエチルを出発原料に、分子内二重ニトリルオキシド環化付加反応を鍵反応とすることで、種々の置換基を有するスピロビスイソオキサゾール配位子を短工程で大量に合成することにも成功している。本イソオキサゾール配位子はエナンチオ選択的Wacker型反応に有効であることも確認しており、新しい配位子としての活用が期待できる。

以上のように加藤考浩は、学術的に意義深い特徴的な新規配位子の開発と応用に成功しており、博士（理学）の学位に値するものと認める。