

Title	Design of Novel Hybrid Spiro Isoxazoline- isoxazole Ligands and Applications to Pd- catalyzed Enantioselective Reactions
Author(s)	Koranne, Priti Sharad
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47665">https://hdl.handle.net/11094/47665</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="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	コランネ プリティ シャラド Koranne Priti Sharad
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 20867 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 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	Design of Novel Hybrid Spiro Isoxazoline-isoxazole Ligands and Applications to Pd-catalyzed Enantioselective Reactions (イソオキサゾリン-イソオキサゾール混成型新規スピロ配位子の設計とパラジウム触媒によるエナンチオ選択的反応への応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 笹井 宏明 (副査) 教授 久保 孝史 教授 中谷 和彦 助教授 鬼塚 清孝

#### 論文内容の要旨

当研究室では、不斉源としての研究例が比較的少ないスピロ骨格と配位子として用いられたことがなかったイソオキサゾール/イソオキサゾリンを組み合わせた新しい不斉配位子 (SPRIX) を設計し、そのパラジウム錯体が幾つかの不斉反応において特徴的な触媒活性を示すことを見いだしている。本研究では、配位部位となる複素環の構造が分子内で異なる非対称型スピロ配位子を合成し、それを利用した不斉触媒反応について検討した。

まず、計算化学を活用して金属原子に比較的強く配位可能なスピロ配位子を分子設計し、アルケニル或いはアルキニルジニトリルオキシドのダブル環化反応を鍵反応として種々のイソオキサゾリン-イソオキサゾール混成型スピロ配位子を合成した。配位子の構造は各種スペクトル測定並びに単結晶 X 線構造解析によって決定した。パラジウムへの配位能を調べたところ、トリフルオロ酢酸パラジウムとの反応ではほぼ定量的に錯形成することを確認した。このパラジウム錯体は、アルケニルアルコールの不斉ワッカー型環化反応の触媒として機能し、最高 86%収率、74%ee で生成物を与えることを見いだした。本触媒は、ジアルケニルアルコールの不斉タンデム環化反応にも有効であり、最高 74%収率、95%ee で生成物が得られた。

また、パラジウム-SPRIX 触媒系は、アルケニルカルボン酸の不斉環化反応による  $\gamma$ -ブチロラクトン合成にも利用できることを明らかにした。ビスイソオキサゾリン型の SPRIX 配位子を用いた時に最も高収率で  $\gamma$ -ブチロラクトンを与え、エナンチオ選択性は中程度であった。非対称型の SPRIX 配位子を用いた場合も生成物の収率は高かったが、エナンチオ選択性は低下した。本触媒反応は、既知の不斉配位子を用いた時にはほとんど進行せず、SPRIX 配位子の特性に基づいた特徴的な反応であることがわかった。

さらに、SPRIX 配位子をパラジウム触媒による一酸化炭素とオレフィンの不斉共重合反応にも応用した。パラジウム-SPRIX 触媒存在下で一酸化炭素とスチレンと反応させると、イソタクチックなポリケトンが高収率で得られた。これまでに報告されている類似のパラジウム触媒の例と比較して、得られたポリケトンの分子量並びに旋光度が大きな値を示したことから、本触媒系が高い活性と高い活性を兼ね備えていることが明らかになった。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、不斉源としての研究例が比較的少ないスピロ骨格と、配位子として用いられたことがなかったイソオキサゾール/イソオキサゾリンを組み合わせた新しい不斉配位子を設計・合成し、そのパラジウム錯体が幾つかの不斉反応において特徴的な触媒活性を示すことを見いだしている。まず、計算化学を活用して金属原子に比較的強く配位可能なスピロ配位子を分子設計し、アルケニル或いはアルキニルジニトリルオキシドのダブル環化反応を鍵反応として種々のイソオキサゾリン-イソオキサゾール混成型スピロ配位子を合成した。この混成型配位子のパラジウムへの配位能については、トリフルオロ酢酸パラジウムとの反応で、ほぼ定量的に錯形成することを確認している。このパラジウム錯体は、アルケニルアルコールの不斉ワッカー型環化反応の触媒として機能し、最高 86%収率、74%ee で生成物を与えることを見いだしている。また、本触媒は、ジアルケニルアルコールの不斉タンデム環化反応にも有効であり、最高 74%収率、95%ee で生成物を得ている。

一方、パラジウム-スピロビスイソオキサゾリン触媒 (Pd-SPRIX) についての検討も行い、アルケニルカルボン酸の不斉環化反応による $\gamma$ -ブチロラクトン合成に利用できることを明らかにした。さらに、Pd-SPRIX 触媒を一酸化炭素とオレフィンの不斉共重合反応にも応用している。Pd-SPRIX 触媒存在下で一酸化炭素とスチレンと反応させると、イソタクチックなポリケトンが高収率で得られる。これまでに報告されている類似のパラジウム触媒の例と比較して、得られたポリケトンの分子量並びに旋光度が大きな値を示したことから、本触媒系が高い活性と高い活性を兼ね備えていることが明らかになった。上記の成果は、独創的な新規不斉配位子の設計と合成、さらに、既存の不斉配位子では進行しない新反応の発見という点でも意義深い。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。