

豊橋技術科学大学長 殿

平成 17年 2月 28日

審査委員長 伊津野 真一



## 論文審査及び最終試験の結果報告書

このことについて、下記の結果を得ましたので報告いたします。

記

学位申請者	土屋 康典	学籍番号	第 005024 号
申請学位	博士(工学)	専攻名	機能材料工学
論文題目	Asymmetric Catalytic Reactions with New Chiral Tridentate Oxazoline-Transition Metal Complexes (新規キラル3座配位子オキサゾリン-遷移金属錯体を用いた触媒の不斉反応)		
公開審査会の日	平成 17年 2月 15日		
論文審査の期間	平成17年 1月 26日~平成17年 2月 28日	論文審査の結果	合格
最終試験の日	平成 17年 2月 15日	最終試験の結果	合格







論文内容の要旨

本論文は $C_2$ 対称型光学活性ロジウム-2,6-ビスオキサゾリニルフェニル触媒を用いる酸化-還元過程を含む様々な触媒的不斉反応について検討したもので5章から構成されている。第1章では研究背景と本研究との関連についてまとめられており、第2章では、ロジウム-2,6-ビスオキサゾリニルフェニル錯体を触媒として、スチレンとアルコキシシラン類との不斉ヒドロシリル化反応について検討した結果、相当するシラン化合物が高エナンチオ選択的に得られることを見出している。第3章では、ロジウム-2,6-ビスオキサゾリニルフェニル錯体を触媒として $\alpha,\beta$ -不飽和エステルの不斉共役還元反応について検討し、種々のシランについて精査し、その高エナンチオ選択性についてまとめられている。第4章では、 $\alpha,\beta$ -不飽和エステルとアルデヒドの還元的アルドール反応についてロジウム-2,6-ビスオキサゾリニルフェニル錯体を触媒として検討し、アルドール付加体のアンチ選択性とエナンチオ選択性について精査している。第5章では、ルテニウム-2,6-ビスオキサゾリニルピリジン錯体によるプロトン性媒体中での不斉シクロプロパン化反応について記述されている。新規に水溶性光学活性配位子を合成し、分子間および分子内シクロプロパン化反応と触媒の再利用について検討されている。その結果、分子間反応において、高い立体選択性を示し、錯体の再利用が可能であることを明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、ロジウム-2,6-ビスオキサゾリニルフェニル錯体を触媒として、1) スチレンとアルコキシシラン類との不斉ヒドロシリル化反応、2)  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルの不斉共役還元反応および3)  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルとアルデヒドの還元的アルドール反応について検討し、いずれも極めて高エナンチオ選択性(95% ee以上)で生成物が得られることを明らかにし、反応機構への考察も詳細に行っている。さらにピリジン系配位子への親水性基の導入によるプロトン性媒体中での不斉シクロプロパン化反応について検討し、高度な立体選択性を達成している。しかも触媒の再利用についても検討し、その結果、分子間反応において、pybox-hm-Ru錯体を触媒に用いると、トルエン/水中で高い立体選択性を示し、水相担持触媒としてその再利用の可能性を明らかにした。本論文はロジウム-光学活性2,6-ビスオキサゾリニルフェニル触媒がキラルな遷移金属ルイス酸としての従来の機能だけではなく酸化-還元過程を含む多様な触媒的不斉反応にきわめて有用であることを示している。光学活性物質の創製技術は近未来の医薬品や機能材料の提供に必要不可欠であり、提出されたこれらの結果は重要な意義を持ち本論文は、博士(工学)の学位論文に相当するものと判断した。

審査委員

伊津野 真一  竹市 力  西山 久雄   
 岩佐 精二  印  印 

(注) 論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。