

機能材料工学専攻	学籍番号	069203
申請者氏名	Kesiny Phomkeona	

指導教員氏名	岩佐 精二
	伊津野 真一
	竹市 力

論 文 要 旨(博士)

論文題目	Synthesis of Novel Transition Metal Catalysts having Metal-Carbon σ -Bond and their Application to Catalytic Asymmetric Reactions 金属-炭素 σ 結合を有する新規遷移金属錯体の創成とその不斉触媒反応への応用
------	---

(要旨 1,200字程度)

炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子結合は、有機化合物の基本部分構造であるがゆえに、これらの結合を効率よく合成する触媒の開発は、有機合成化学の領域において、最も重要な課題の一つである。本研究では、炭素-遷移金属 σ 結合を含む新規不斉触媒系を創製し、特に、特異な反応中間体であるカルベンの高効率的な不斉炭素-炭素結合生成反応および炭素-窒素結合形成反応への応用について検討したものである。

具体的には、本論文の第1章では、カルベントランスファー反応に関する最も優れた成果について分子触媒を中心に概説した。第2章および第3章では、従来のN-N-N三座配位子2,6-ビス(オキサゾリニル)ピリジン(Pybox)と遷移金属との錯体を触媒とする不斉反応を基盤として、N-C-N三座配位子である2,6-ビス(オキサゾリニル)フェニル(Phebox)-ルテニウム錯体や新たに開発した反応中心金属上の電子密度の微調整可能なN-C型三座配位子である2-フェニルオキサゾリン(Pheox)-ルテニウム錯体を用いた触媒的不斉カルベントランスファー反応についての研究成果をまとめた。すなわち、ルテニウム錯体の電子密度を制御し、高い酸化付加能力を付与し、ジアゾエステル類のアルケン類への触媒活性を検討した。その結果、高トランス選択的、高エナンチオ選択的に反応が進行することを見出した。選択性は光学活性Phebox-ルテニウム錯体を用いる場合に $trans/cis = >99:1$, $\sim 99\% ee(trans)$ に達する。このとき触媒は、反応系中で形成され、単離することなく反応を行うことができることを明らかにした。さらにPheox-ルテニウム錯体の場合にも同様に高い活性を示し、立体選択性は、 $trans/cis = >99:1$, $>99\% ee(trans)$ に達する。特に分子内カルベントランスファー反応を経由する3員環が縮合したビシクロ[3.1.0]- γ -ラクトン系の合成においては、極めて高速で反応が進行し、その立体選択性は、 $>99\% ee$ に達することが明らかとなった。Phebox-およびPheox-ルテニウム錯体は、いずれの触媒においても優れた触媒活性を示した。特にPheox-ルテニウム錯体は安定に単離精製することができ、その単結晶X線構造解析にも成功した。X線構造解析では明確な炭素-遷移金属 σ 結合を示した。さらにPheox-ルテニウム錯体は、架橋型高分子担持不斉触媒としての展開にも成功した。第4章では、Pheox-ルテニウム錯体を触媒とするジアゾエステル類の触媒的N-H挿入反応を検討した。その結果、N-H結合へのカルベン挿入反応も極めて高速で進行し、相当するグリシン誘導体を定量的に与えることが明らかとなった。本反応は、N-H σ 結合への挿入反応が官能基選択的に進行することも明らかとなった。第5章では新規fac型不斉配位子の一例としてN-N-N-fac-xantheneの創成とその触媒的不斉1,3-双極環化付加反応、Diels-Alder反応への展開についての研究についてまとめた。最終章には、未知化合物の全構造解析データおよびスペクトルを添付した。

以上、まとめると反応中心遷移金属と配位子間に σ 結合を含むC-M-N型配位子を開発し、カルベントランスファー反応を経由する触媒的不斉炭素-炭素結合形成反応および炭素-ヘテロ原子結合への適用に初めて成功した。さらに本反応は極めて高速で進行し、しかも今までに無い高度な立体制御を示すことを明らかにした。本研究で見出された新規触媒系は、医・農薬品に有用な光学活性有機化合物の提供に大きな役割を果たすものと期待される。