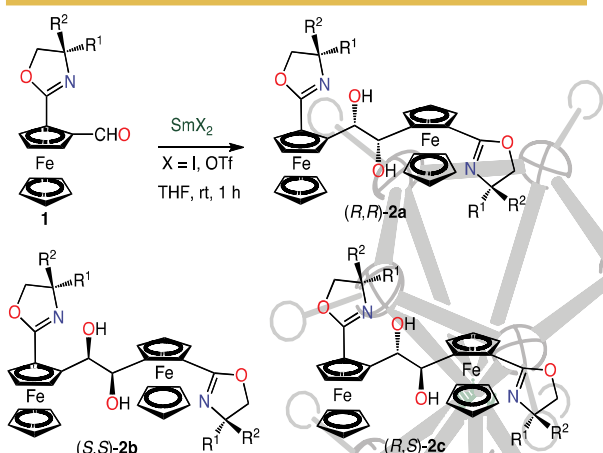


メタロセン系有機触媒の開発と不斉触媒反応への応用

研究代表者 福澤 信一 研究員

光学活性フェロセンは中心不斉，面性不斉，C₂ 対称不斉およびそれらの組み合わせによる特異的なキラリティーを持つことができる。このキラリティーは優れた立体化学識別機能を示すため，不斉有機合成において，有用なキラル補助基や金属錯体の配位子の基本構造として認識されている。本研究ではオルト置換面性不斉ホルミルフェロセンの立体選択的ピナコールカップリングにより，ルイス塩基（オルト置換基）-ルイス酸（ピナコール部分）の二つの官能基から成る配位子ないし触媒を合成し，不斉触媒反応を検討した。

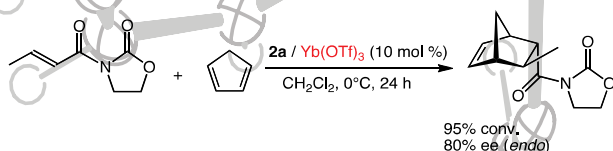
1. PINACOL COUPLING WITH ORTHO-OXAZOLINE SUBSTITUTED FORMYLFEROCENE



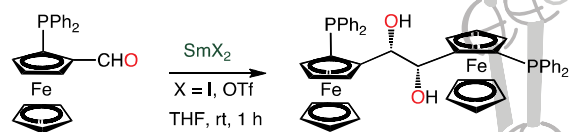
Entry	R ¹	R ²	Yield(%)	(R,R) : (S,S) : (R,S)
1	<i>i</i> Pr	H	96	88 : 3 : 9
2 ^a	<i>i</i> Pr	H	95	24 : 31 : 45
3	Ph	H	58	56 : 24 : 20
4	Bn	H	74	43 : 10 : 47
5	<i>t</i> Bu	H	99	87 : 2 : 11
6 ^a	<i>t</i> Bu	H	55	9 : 44 : 47
7	Me	Me	65	70 : 1 : 29

^aSmI₂ was used.

1. 1 APPLICATION TO DIELS-ALDER REACTION

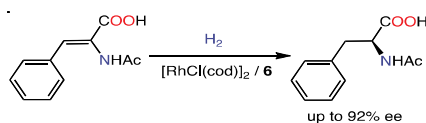


2. PINACOL COUPLING WITH ORTHO-PHOSPHINE SUBSTITUTED FORMYLFEROCENE

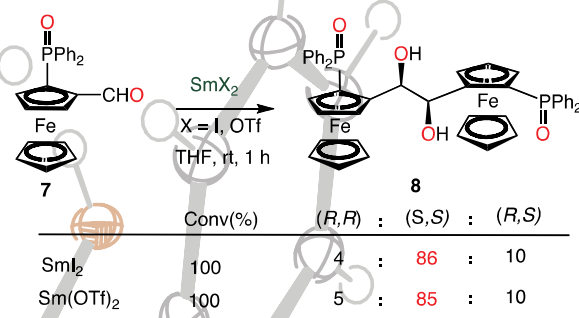


	Conv(%)	(R,R) : (S,S) : (R,S)
SmI ₂	100	15 : 21 : 64
Sm(OTf) ₂	100	79 : 8 : 13

2.1 APPLICATION TO HYDROGENATION



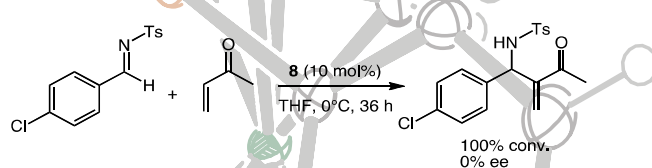
3. PINACOL COUPLING WITH ORTHO-PHOSPHINEOXIDE SUBSTITUTED FORMYLFEROCENE



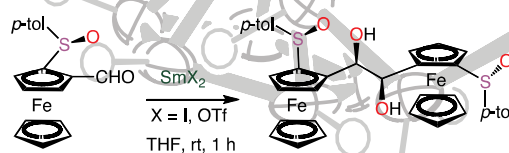
3. 1 APPLICATION TO Silylcyanation



3. 2 APPLICATION TO BAYLIS-HILMAN REACTION



4. PINACOL COUPLING WITH ORTHO-SULFOXIDE SUBSTITUTED FORMYLFEROCENE



	Conv(%)	(R,R) : (S,S) : (R,S)
SmI ₂	100	32 : 38 : 30
Sm(OTf) ₂	100	14 : 83 : 3