The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	不斉ジオキシマト・コバルト触媒によるエナンチオ選択カルベノイドシクロプロパン化反応
Author(s)	小西, 明
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32059
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【55】

氏名・(本籍)	小西　明
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　4307　号
学位授与の日付	昭和53年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科　化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**不斉ジオキシマト・コバルト触媒によるエナンチオ選択カルベノイドシクロプロパン化反応**
論文審査委員	(主査) 教授 大塚齊之助 (副査) 教授 中原　昭次　教授 寺西士一郎　教授 萩原　信衛 教授 中川　正澄　助教授 村橋　俊一

論文内容の要旨

光学活性な金属錯体触媒による不斉合成反応は，合成化学的な興味のみならず酵素反応との関連性らも興味が持たれる。光学活性ロジウム錯体によるオレフィンの不斉水素添加反応が，最も広く研究されており100％近い不斉収率が得られている。一方，新しい炭素一炭素結合を生成する反応では，2,3の例を除いてはあまり高い不斉収率が得られておらず，また，それらの不斉誘導機構についても十分には理解されていない。そこで，オレフィンのカルベイド・シクロプロパン化反応で高い不斉収率，化学収率，及び，立体選択性を示す光学活性なvic-ジオキシマト配位子を有するコバルト2価錯体触媒を開発した。この不斉シクロプロパン化反応の反応機構，不斉誘導機構を明らかにするために，種々のオレフィンとジアゾ化合物の組合せや，種々の反応条件下で反応を行ない生成するシクロプロパン誘導体の立体化学に及ぼす立体的，電子的影響を検討した。また。速度論的研究や触媒の構造論的研究も行なった。その結果，この不斉カルベノイド反応は一段階の反応ではなく，多段階反応であり，その内，不斉コバルト2価錯体とジアゾ化合物から生成する中間体コバルト・カルベン錯体とオレフンとが反応する段階が不斉誘導に重要であることが判明した。

不斉誘導機構についての研究結果を基に，新しい不斉ジオキシマト配位子を開発し，この配位子を有するコバルト2価錯体触媒を用いた反応で生成したシクロプロパン誘導体の絶対配置は，予想どおりであった。

これらの不斉ジオキシマト配位子は，安価に入手できるd−カンファーやl−β−ピネンから，2,3段階で容易に合成でき，また，光学収率約80％，化学収率90％以上で生成するシクロプロパン誘導体は，再結晶することにより損失が少なく，光学的に純粋な物質になるために一般的合成法として使用す

ることが可能である。

論文の審査結果の要旨

本研究は光学活性のシクロプロパン誘導体の不斉合成に有効な金属錯体の触媒の開発と反応機構に関するものである。置換シクロプロパンの光学活性体を合成する方法は種々知られているが，本研究ではジアゾアルカンを用いるカルベノイドシクロプロパン化反応において始めて，ヴィシナルジオキシマトコバルト（Ⅱ）錯体が有効な触媒となることを見出した。ジオキシム配位子の原料としては容易に得られる天然のd-カンファー，またはl-β-ピネンを用いることができる。これらジオキシマートコバルト触媒によってたとえばスチレンから，トランス－２－フエニルシクロプロパンカルボン酸エステルが80%以上の光学収率で得られる。さらに錯体構造との相関関係を確立した結果，特定のシクロプロパンではどの対掌体を得るにはどういう構造のコバルト錯体を用いればよいかという予測も可能となった。これらの結果は不斉合成あるいは均一系触媒化学の分野に貢献するものであり，博士論文に値すると認められる。