

Title	面不齊シクロペンタジエニルコバルト及びルテニウム錯体の合成と特性に関する研究
Author(s)	小松崎, 伸子
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39937
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/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	小松崎のぶ子
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 12321 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科有機化学専攻
学位論文名	面不斉シクロペンタジエニルコバルト及びルテニウム錯体の合成と特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 成年 (副査) 教授 小田 雅司 教授 植田 育男

論文内容の要旨

近年、立体選択的な有機合成反応の開発が強く求められるようになり、選択性の高い触媒作用が期待できる光学活性な有機金属錯体に関する研究が盛んに行われている。特に最近では、面不斉をもつシクロペンタジエニル金属 (η^5 -CpM) 錯体が、従来の不斉ホスフィン金属錯体などとは異なった反応性を示すことから、新規な立体選択性錯体触媒として大きな期待が持たれている。これらの錯体は、Cp-M間の結合が強固で、配位子の解離によるラセミ化の危険性が少なく触媒反応を設計する上で最適な光学活性錯体の一つと考えられる。しかしこれまで面不斉 CpM 錯体は、合成上の問題から光学的に純粋な対掌体として得られた例はフェロセンなど安定な一部の錯体に限られていた。そこで私は、三置換シクロペンタジエン類の簡便合成法が発表されたのを機会に、それに光学活性基 [(−)-メンチル基] を導入し、これを用いて直接ジアステレオマー錯体を合成し、分割後、光学活性基を除去してエナンチオマー錯体を得る方法を考えた。本研究では、この手法をこれまでに合成例のない後周期遷移金属に適用して、初めて面不斉シクロペンタジエニルコバルト及びルテニウム錯体を合成し、それらの特性について検討を行った。

光学活性なシクロペンタジエン類を用いて錯体を合成するに当たり先ず、フェロセンと等電子構造でありながらこれまでに例のない、イオン性の面不斉コバルトセニウム錯体 ($[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$) の合成から研究を始めた。メソ体の生成を除外するため、一方の Cp 配位子をペンタメチルシクロペンタジエニル配位子とし、目的物を二種類のジアステレオマー混合物として得た。それらを分別再結晶によって分割し、次いで加水分解反応により光学活性基を除去し、エナンチオマーに導くことに成功した。更にこの錯体がカルボキシル基を持つことを利用し、酸ハライドを経て、エステル、アミド、アルコールなどの誘導体を得ることもできた。この様に、カルボキシル基を持つこの錯体は、種々の官能基を持つ誘導体への変換が容易に行えることから面不斉コバルトセニウム錯体の合成前駆体として有用である。

次に、この面不斉コバルトセニウム錯体の性質について検討を行い、溶液中でこれらの錯体が無機陰イオンのみならず有機陰イオンも捕捉し、1:1の会合体を形成することを明らかにした。更に Cp 環上の置換基が陰イオン捕捉能に与える影響について調べたところ、アミドプロトンと陰イオンとの水素結合、及び Cp 環上の置換基によって形成される疎水場の存在が陰イオンの捕捉に重要な役割を果たしていることがわかった。しかもこれらのコバルトセニウム錯体が面不斉を持つことから、不斉な有機陰イオンの立体をも識別し得ると考え検討したところ、カンファースルホン酸イオンの不斉を識別することを確認した。

続いて、種々の反応性が期待される面不斉シクロペンタジエニルルテニウム (CpRu) 錯体の合成を試みた。面不

斉コバルトセニウム錯体と同様に、光学活性シクロペンタジエン類を用いて、面不斉シクロペンタジエニル（ベンゼン）ルテニウム $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ 錯体のジアステレオマーを合成した。分別再結晶によって分割を行い、光学活性基を加水分解反応によって除去し、エナンチオマーに導くことに成功した。また、光反応によってこの錯体を $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ に導き、続いて配位子交換反応を利用することにより各種の面不斉 $\text{CpRu}(\text{II})$ 誘導体も合成できることがわかった。

ところでこれまでに CpRu 錯体は有機合成や触媒反応において広く利用されているにもかかわらず、面不斉 CpRu 錯体を反応に用いた例はなく、面不斉環境が反応に対してどの様に作用するかは知られていない。そこで面不斉 CpRu 錯体の不斉環境が錯体反応において、その選択性に対しどの様な効果を与えるのかについて検討するために、 $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})]^+$ 錯体の Cl 基に対する求核置換反応及び $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ 錯体とアレーン類との配位子交換反応を行った。前者の反応では面不斉の影響が認められなかったが、新規な両性イオン型錯体 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})]$ を単離することができた。一方、後者の反応では生成する $[\text{CpRu}(\text{arene})]^+$ 錯体の Ru-arene 部の面不斉について不斉誘導が観測され、 Cp-Ru 部の面不斉がアレーンの配位面を選択し得ることを見出した。この不斉発現の機構について検討を加え、 Cp 環上の置換基の間に挟まれた大きさの異なる二つの空間がアレーンの配位面の選択性を支配していることを明らかにした。この不斉発現の機構に関する考察は面不斉 CpRu 錯体を用いた不斉反応を設計する上で有用な知見となると考えられる。

以上、本研究によって、除去可能な光学活性基を持つシクロペンタジエン類を用いるという新しい手法により、これまで合成できなかった面不斉シクロペンタジエニルコバルト及びルテニウム錯体の合成が可能になることを示し、更にそれらの面不斉錯体の特性についても明らかにすることができた。また、ここで見出された合成法は他の面不斉 CpM 錯体の合成にも応用可能な面不斉 CpM 錯体の一般合成法としてその有用性が期待される。事実、ニッケルや鉄の面不斉錯体がこの方法により初めて合成され、その一般性が証明されつつある。

論文審査の結果の要旨

光学活性有機金属錯体の研究が盛んになりつつあるが、本論文では、有機金属錯体に特有な面不斉をとりあげ、新規な合成ルートを開発することによりコバルト及びルテニウムの面不斉シクロペンタジエニル錯体を光学的に純粋なエナンチオマーとして合成・単離することに成功している。更に、面不斉が金属中心の反応に及ぼす不斉誘導効果も見だし、面不斉錯体が示す興味ある特性を明らかにした。これらの結果は、光学活性金属錯体の基礎研究として意義深く、今後の研究の発展に大きく寄与すると思われる、よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。