



Title	鉄及びルテニウム面不斉シクロペンタジエニルカルボニル錯体の合成と不斉有機反応への応用に関する研究
Author(s)	森本, 靖
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40823
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏 名	もり 森 もと 本 やすし 靖
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 6 4 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10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	鉄及びルテニウム面不斉シクロペンタジェニルカルボニル錯体の合成 と不斉有機反応への応用に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 高橋 成年 (副査) 教 授 井畑 敏一 教 授 植田 育男

論 文 内 容 の 要 旨

近年、精密有機合成法に対しての要請が一段と高度化し、反応の立体化学まで制御できる光学活性な有機金属錯体の合成とその触媒作用に関する研究が盛んに行われている。特に面不斉をはじめとする光学活性なシクロペンタジェニル金属錯体 (CpM) は、これまでの不斉ホスフィン金属錯体などとは異なる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注目されている。しかし、光学活性体を純粋に得る効率的な方法が殆ど知られていないために、面不斉Cp金属錯体の合成はフェロセンなどの安定な錯体に限られており、その不斉有機反応への応用は前周期遷移金属であるチタン、ジルコニウムなどごく一部の錯体について報告があるのみである。そこで、私は特異な反応性が期待できる後周期遷移金属への拡張を試み鉄及びルテニウム面不斉シクロペンタジェニルカルボニル錯体を合成し、それらを用いた不斉有機反応への応用について検討を行った。

三置換シクロペンタジェン並びにそれに光学活性基を導入した三置換シクロペンタジェンを用いて、面不斉Cp鉄及びルテニウムカルボニル錯体のハライドおよびメチル誘導体をそれぞれラセミ体並びにジアステレオマー混合物として得た。

光学活性体を得る方法として、まずシクロデキストリン(CD)の不斉場を利用したラセミ体の光学分割を検討した。シクロデキストリンとの相互作用を調べたところ、 β -及び γ -CDについて包接体を形成することを見だし、その結果を基に β -CDを移動相に用いたカラムクロマトグラフィーによる光学分割を検討し、鉄錯体については部分的光学分割を達成し、更に面不斉Cpロジウム錯体では光学的に純粋な錯体を得ることに成功した。このシクロデキストリンを用いた光学分割法は面不斉金属錯体の光学活性体を分取スケールで得る新しい方法と言える。

次に、上記ジアステレオマー混合物から光学的に純粋な面不斉Cp金属錯体をエナンチオマーとして得ることを目的に、鉄、ルテニウム錯体のジアステレオマー分離を検討したところ、溶媒を選べば分別再結晶により達成できることが分かった。続いて、メチルリチウムによる求核反応、もしくはアルカリ性条件下エステル基の加水分解反応を行い、エナンチオマーをそれぞれ三級アルコール、もしくはアミド誘導体として得ることに成功した。

ここで得た面不斉錯体を用いて、錯体の金属点で起こる反応に面不斉が与える効果を調べる目的で、面不斉Cp鉄アルキル錯体とホスフィンとの不斉誘導反応を試みたところ高いジアステレオ選択性を観測した。また、この反応の立体選択性が熱力学的支配要因によることが分かったので不斉発現の機構について考察し、Cp環上の置換基による立体的要因が中心金属の立体配置を制御していることを明らかにした。この結果は面不斉鉄錯体を用いた不斉有機反

応を設計する上での有用な知見であると考えられる。

面不斉Cp鉄及びルテニウム錯体の不斉有機反応への応用として、ジアゾ化合物によるオレフィンの触媒的不斉シクロプロパン化反応を検討した。その結果、カチオン性面不斉Cp鉄、ルテニウム錯体は不斉シクロプロパン化反応の触媒として活性、立体選択性を示すことを見いだした。この成果は後周期金属の面不斉錯体を有機合成触媒に用いた初めての例である。

以上、本研究によって、鉄及びルテニウム面不斉シクロペンタジエニルカルボニル錯体の合成と不斉有機反応への応用について明らかにすることができた。これらの研究結果は他の多くの面不斉Cp金属錯体の合成並びに触媒作用に関する研究に有用な知見を提供するものと期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文では、鉄およ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、それらの反応を検討して面不斉の形成する不斉環境が金属中心不斉の誘導やオレフィンのシクロプロパン化反応の立体化学を効率的に制御することを初めて示した。これらの研究成果は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。