The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	面不斉シクロペンタジエニルールテニウム錯体の合成と機能に関する研究
Author(s)	松嶋, 雄司
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44064
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

氏　　名　松嶋雄司（まつしま ゆうじ）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　17533　号

学位授与年月日　平成15年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

理学研究科化学専攻

学位論文名　**面不斉シクロペンタジエニルールテニウム錯体の合成と機能に関する研究**

論文審査委員　（主査）
教　授　髙橋　成年

（副査）
教　授　中筋　一弘　　教　授　笹井　宏明

論文内容の要旨

近年、不斉中心元素を持たない新しいタイプの不斉錯体として面不斉シクロペンタジエニル錯体が注目されている。この錯体では、反応中心である金属の近傍に不斉環境を構築できることから、従来の不斉錯体よりも高い立体制御能が期待される。本研究では、興味深い反応特性を示すルテニウムに着目し、面不斉シクロペンタジエニルールテニウム錯体の合成と触媒機能に関しての研究を行った。

機能研究を行うには多種にわたる錯体の効率的な合成が求められるので、従来の合成法を改良し、三置換シクロペンタジエンのナトリウム塩と$[RuCl_2(C_6H_6)]_2$を直接反応させる簡便且つ実用的な合成法を確立した。この方法で、シクロペンタジェニル環の4位の置換基が *tert*-ブチル、2-ナフチル、4-BrC_6H_4 基の面不斉錯体の光学分割に成功すると共に、種々の置換基や配位子を錯体上へ導入する新しい方法も開発し、面不斉シクロペンタジエニルールテニウム錯体の分子設計の幅を大きく広げることができた。

次に、シクロペンタジエニル環とホスフィン配位子をアンカー側鎖で架橋したアンカー型面不斉錯体を用いて配位子交換反応を行い、面不斉が形成する不斉環境を錯体化学的なレベルで評価した。ヨードアニオン、アセチレン、イソシアニドとの反応では、生成物に金属中心不斉が誘起されるが、いずれの場合にも高い不斉誘導が観測された。この反応では、面不斉錯体上の置換基が金属中心不斉の立体化学に大きな影響を与え、顕著な場合には金属中心の立体構造が逆転した。また、生成物の立体選択性は面不斉のみで制御されており、原料の金属中心の立体化学には依存しないことが分かった。一方、非対称ジエンとの反応では配位面選択的に反応が進行し、1位にフェニル基を持つジエンや2位に置換基を持つジエンを用いた場合に高い配位面選択性が観測された。アンカー側鎖を持たない面不斉錯体を用いた場合には、配位面選択性が大きく低下したことから、シクロペンタジエニル環とホスフィン配位子をアンカー側鎖で架橋することによって、ルテニウムの周囲に強固な不斉環境を構築できることが明らかになった。

更に、有機合成化学上重要な反応である不斉アリル位置換反応に着目し、面不斉シクロペンタジエニルールテニウム錯体の不斉触媒としての利用を検討した。その結果、アンカー型面不斉錯体がこの反応に触媒活性を示し、1,3-ジフェニルアリルカーボネートを基質に用いた場合には、アリル位アミノ化反応で最高74%の、アリル位アルキル化反応で最高97%の不斉収率を達成することができた。また、この反応では触媒の置換基を僅かに変えるだけで生成物の絶対配置が逆転するという興味深い結果も得られた。中間体と考えられるπ-アリル錯体を別途合成し、反応機構に関

して錯体化学的な検討を行った結果から、本触媒反応では面不斉によって中間体の金属中心不斉が制御され、その立体化学が生成物のエナンチオ選択性に直接反映されていることを明らかにした。また、錯体反応で得られた知見を基にアンカー型面不斉錯体を触媒とする速度論的分割を試み、アリル位アルキル化反応において効率良くアリルカーボネートを光学分割できることも見出した。

論文審査の結果の要旨

新しいタイプの不斉錯体として面不斉シクロペンタジエニル金属錯体が注目されている。本論文ではそのルテニウム錯体の一般的合成法と面不斉に特徴的な機能研究が行われた。光学的に純粋な面不斉シクロペンタジエニル錯体の合成・単離は簡単ではなく、それがこの分野の発展を遅らせていた一因であるが、本論文ではルテニウム錯体の性質を巧みに使用し、アンカーホスフィン配位子をもつ錯体など種々の面不斉シクロペンタジエニル錯体の一般的合成法を確立した。次いで、その方法で合成した種々の錨体を使って面不斉による立体制御に関する基礎的研究が行われ、アセチレン、ジエンやイソシアニドなどとの反応を通して、面不斉が金属中心不斉の誘起や配位面選択性などにおいて優れた立体制御能を発揮することを例示した。この基礎的知見を有機合成反応のアリル位置換反応に応用し、アリルカーボネート類を基質とする不斉アリル位アミノ化反応や不斉アリル位アルキル化反応において極めて高い効率を示すことなどを見いだし、面不斉錯体触媒による初めての不斉アリル位置換に成功した。また、この触媒反応の中間体であるπ-アリル錯体を別途合成し、その立体構造をX線結晶解析から決定するなど反応機構に関する錯体化学的な検討も行われた。それらの結果から、本触媒反応では面不斉によって中間体の金属中心不斉が制御され、その立体化学が生成物のエナンチオ選択性に直接反映されていることを明らかにした。これらの研究結果は、種々の錯体反応や有機合成反応において面不斉が高度な立体制御能を発揮する可能性が高いことを示したものであり、その研究成果は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。