

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	佐藤 光央
主 論 文 題 目： コバルトおよびマンガン錯体触媒による立体選択的有機合成反応の開発				
(内容の要旨)				
<p>光学活性 1,2-ジフェニルエチレンジアミンと 1,3-ジカルボニル化合物から合成されるケトイミン配位子を有する光学活性コバルト(II)錯体が、スチレンとジアゾ酢酸エステルの不斉シクロプロパン化反応の良好な触媒になることを見出した。さらに、触媒量の <i>N</i>-メチルイミダゾールの反応系への添加が反応の加速、不斉収率の向上に効果的であることを見出した。立体選択性の向上を目的としてコバルト錯体触媒の設計を行ったところ、高いトランス体選択性、高い不斉収率で対応するシクロプロパンカルボン酸エステルが得られる触媒反応の開発に成功した。この触媒系は、立体的に小さいジアゾ酢酸メチルエステルやジアゾ酢酸エチルエステルからも高い不斉収率が実現されるおともに、メタノール溶媒中では特に THF 溶媒では反応完結までに長時間を要する α,α-2 置換スチレン誘導体との反応において収率、不斉収率に顕著に改善が見られ、含水溶媒中における触媒的不斉シクロプロパン化反応に新しい可能性を示した。</p> <p>また、光学活性ケトイミナト型コバルト錯体による不斉還元反応を鍵反応とする新規 C_2 対称光学活性環状アミンの合成法を確立し、これまで合成が困難であった (2<i>S</i>,5<i>S</i>)-2,5-ビス(4-<i>tert</i> ブチルフェニル)ピロリジンや (2<i>S</i>,5<i>S</i>)-2,5-ジナフチルピロリジンが良好な収率で光学的に純粋に得られ、これら不斉補助基の供給を可能にした。</p> <p>さらにマンガン錯体触媒存在下、フェニルシランと分子状酸素による α,β-不飽和カルボン酸エステルの α-ヒドロキシ化反応における立体化学の制御に関する研究を行った。不斉補助基の検討の結果、上述の C_2 対称光学活性環状アミンを不斉補助基とした場合に最も高い選択性を示すことを見出し、分子状酸素による酸化反応における立体化学の制御を実現した。</p> <p>またこの反応では α,β-不飽和カルボン酸にマンガンヒドリド等価体が付加したエノラート等価体が中間体であると考えられるので、求電子剤としてアゾジカルボン酸類を作用させたところ、高収率で対応する α-ヒドラジンカルボン酸が得られた。すなわち、カンファーサルタムを不斉補助基として用いると、α,β-不飽和カルボン酸誘導体の α-ヒドラジド化反応において高い収率かつ高い不斉収率で対応する α-ヒドラジンカルボン酸アミドが得られることを明らかにした。</p>				