

報告番号	※ 甲 第 10361号
------	--------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 ビスオキサゾリニルフェニル配位子を有する光学活性鉄ならびにコバルト錯体の合成、構造、および触媒反応

氏 名 細川 さとみ

論 文 内 容 の 要 旨

Fe は地殻存在量が最も多い遷移金属元素であり、安価で生物への毒性が低いという特性から、貴金属触媒に替わる環境調和型 Fe 触媒の開発に注目が集められている。高機能な Fe 触媒の開発には、適切な配位子を用いて活発な Fe 中心を電子的、立体的に安定化し、反応性を制御する必要がある。そして近年、多座配位子を有する Fe 錯体を触媒として用いた不斉 Fe 触媒反応も開発されてきており、高い触媒活性、エナンチオ選択性を示すものも報告されてきている。NCN 三座型配位子であるビスオキサゾリニルフェニル (Phebox) は、炭素-金属 σ 結合を形成することができ、さらに、 C_2 対称の不斉環境を構築することができるため、耐久性と高い分子認識能を備えた分子金属触媒を設計できるものと期待される。実際に、Phebox-Ru や Rh 錯体では、種々の不斉触媒反応において高い触媒活性と選択性を示すことが明らかにされている。そこで本研究では、Phebox 配位子を資源豊富な元素である Fe や Co に応用し、新たな不斉金属触媒の開発を目指した。しかしながら、Phebox-Fe ならびに Co 錯体は、高い触媒能が期待されるが、その合成例は報告されていなかった。この理由として、Fe-C 結合ならびに Co-C 結合が対応する Ru, Rh 錯体の M-C 結合よりも弱く、錯体の合成が困難である点が挙げられる。したがって、目的とする Phebox-Fe, Co 錯体を効率的に合成する手法の開発が必要である。このような背景のもと、本研究では、Phebox-Fe, Co 骨格を有する新規錯体を合成し、その分子構造を明らかにすることを目的とした。さらに、素反応を解析することによって錯体の性質を明らかにするとともに、触媒反応への応用を目指した。

第 2 章では、Phebox-Fe 錯体の合成と不斉ヒドロシリル化反応への応用を検討した結果について述べた。新規 Fe 錯体の合成には、低原子価 Fe カルボニル錯体に対する Phebox-Br の酸化的付加反応を用いた。二核 Fe カルボニル錯体 $Fe_2(CO)_9$ を用いた場合には、加熱反応によって目的とする新規 Fe 錯体 (Phebox)Fe(CO)₂Br (1) の合成を達成した。また、単核 Fe カルボニル錯体 $Fe(CO)_5$ を用いる場合には光反応によって 1 を合成できることを見出した。さらに、1 の単結晶 X 線構造解析によって Phebox 配位子が Fe に三座で結合し、2 つのカルボニルがシスに配位した分子構造であることを明らかにした。このように、本手法を用いることによって、Fe-C 結合を基盤とする窒素系三座配位子を有する光学活性 Fe 錯体の合成ならびに分子構造の解明に成功した。次に、得られた錯体を触媒として用いて、ケトンの不斉ヒドロシリル化反応の検討を行った。反応条件を検討した結果、ヘキサン溶媒中、2 mol% の 1 と Na(acac) 存在下、HSi(OEt)₃Me と 4-アセチルビフェニルの反応により、対応する R 体第二級アルコールが 99%、66% ee で得られることが分かった。このことから、Phebox-Fe 錯体がケトンの不斉ヒドロシリル化反応において触媒活性を示すことが明らかになった。

第3章では、錯体1の反応性を検討するために、二電子供与性配位子との配位子交換反応を検討した結果について述べた。まず始めに、電子供与性配位子であるホスフィンとの反応を検討した。トルエン中、1と PMe_3 の加熱反応では、ホスフィン2分子がFeに配位したカチオン性錯体 $[(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]\text{Br}$ (2)が得られた。一方で、より嵩高い PMe_2Ph を用いた場合は、Phebox配位子がFeに対して二座で配位した中性錯体 $(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Br}$ (3)が得られることが明らかになった。溶媒にMeOHやDMSOの高極性溶媒を用いた場合、カチオン性ホスフィン錯体 $[(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$ (4)が生成した。また、錯体4は中性錯体3をMeOH中で加熱攪拌することでも得られた。このように、錯体1とホスフィンとの反応では、ホスフィンの嵩高さや溶媒の極性といった反応条件によってPheboxの配位様式の異なる錯体得られることが明らかになった。次に、錯体1と電子求引性配位子であるイソシアニドとの配位子交換反応を検討した。1と1当量の ${}^t\text{BuNC}$ を反応させたところ、イソシアニドがカルボニル1分子と交換した中性錯体 $(\text{Phebox-dm})\text{FeBr}(\text{CO})({}^t\text{BuNC})$ (5a, 6a)が得られることが明らかになった。一方で、1と大過剰量の ${}^t\text{BuNC}$ を反応させると、すべての配位子が交換したカチオン性錯体 $(\text{Phebox})\text{Fe}({}^t\text{BuNC})_3$ (7)が得られることが分かった。

第4章では、Phebox-Fe錯体に強いトランス影響を有するスタニルならびにシリル配位子の導入を検討した結果について述べた。Phebox-Feスタニル錯体の合成には、低原子価Feカルボニル錯体に対するPhebox- SnMe_3 の酸化的付加反応を用いた。錯体前駆体として $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いた場合、光照射を行うことでスタニル錯体 $(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3$ (8)を合成できることを見出した。 $(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ (9)もPhebox- SiMe_3 と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光反応により合成できることが分かった。このようなC-Sn, Si結合活性化反応を用いたFe-スタニルならびにシリル錯体の合成例は少ない。さらに、Phebox-Feアルキル錯体の合成を検討した。ここでは、錯体1とアルキル化剤のトランスメタル化反応を用いた。 ZnMe_2 を用いた場合、速やかに反応が進行し、対応するメチル錯体 $(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (11)が得られることが明らかになった。 ZnPh_2 を用いた場合には、フェニル錯体 $(\text{Phebox})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Ph}$ (12)が得られることが分かった。スタニル錯体8 ($\nu_{\text{CO}} = 1986, 1909 \text{ cm}^{-1}$), シリル錯体9 ($\nu_{\text{CO}} = 1979, 1902 \text{ cm}^{-1}$), メチル錯体11 ($\nu_{\text{CO}} = 1981, 1927 \text{ cm}^{-1}$), ならびにブromo錯体1 ($\nu_{\text{CO}} = 2020, 1969 \text{ cm}^{-1}$)のカルボニルの伸縮振動を比較したところ、8と9が同等の値を示したのに対して、11では 20 cm^{-1} ほど、1では 40 cm^{-1} ほど高波数シフトしていた。このことから、カルボニルの逆供与は8, 9で最も大きいことが明らかになった。さらに、スタニル錯体8, シリル錯体9, メチル錯体11を用いてケトンの不斉ヒドロシリル化反応を検討した。反応条件を検討したところ、触媒として8, 11を用いた場合はほとんど反応が進行しなかったのに対して、シリル錯体9を用い、 $\text{HSi}(\text{OEt})_2\text{Me}$ と4-アセチルビフェニルを反応させることで定量的に反応が進行し、対応するR体生成物が99%, 34% eeで得られることが明らかになった。このように、シリル錯体9がケトンの不斉ヒドロシリル化反応において高い触媒活性を示すことが明らかになった。

第5章では、Phebox-Co骨格を有する新規錯体の合成を検討した結果について示した。ここでは、Feと同様にPhebox-Brの0価コバルト錯体への酸化的付加反応を用いて錯体の合成を検討した。錯体前駆体として $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いることで酸化的付加反応が進行し、対応するCo(I)錯体 $(\text{Phebox})\text{Co}(\text{CO})_3$ (13)が得られることが明らかになった。単結晶X線構造解析より、錯体13はPhebox配位子がCoに対して二座で配位した三方両垂構造であることが明らかになった。錯体13と I_2 の加熱反応を検討したところ、酸化的付加反応が進行し、ピンサー型Co(III)錯体 $(\text{Phebox})\text{Co}(\text{I})_2(\text{CO})$ (15)が得られた。錯体は、含水メタノール中で攪拌することで、カルボニルが水で置換されたアクア錯体 $(\text{Phebox})\text{Co}(\text{I})_2(\text{H}_2\text{O})$ (16)へと速やかに変換した。一般的に、金属に強く結合するカルボニル配位子が容易に水と変換するのは珍しい例である。錯体15のカルボニルの伸縮振動は 2089 cm^{-1} に観測されており、Coへの逆供与が小さいためだと考えられる。アクア錯体16はさらに、CO, ${}^t\text{BuNC}$, 酢酸銀との反応性を検討した。CO, ${}^t\text{BuNC}$ との反応では、それぞれ水と交換した錯体 $(\text{Phebox-dm})\text{Co}(\text{I})_2(\text{CO})$ (15), $(\text{Phebox-dm})\text{Co}(\text{I})_2({}^t\text{BuNC})$ (17)が得られた。一方、酢酸銀との反応では、2分子のアセテートがコバルトに配位した錯体 $(\text{Phebox-dm})\text{Co}(\kappa^1\text{-OAc})(\kappa^2\text{-OAc})$ (18)が得られることが明らかになった。 $(\text{Phebox-dm})\text{M}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$ (M = Rh, Ir)では2分子のアセテート配位子が κ^2 配位しており、残る配位座に水が配位している。この違いは、Coの酸性度がRh, Irと比較して小さいためだと考え

られる。