

## 論文審査の結果の要旨および担当者

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

氏 名 細川 さとみ

### 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

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	西山 久雄
委員	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	准教授	大木 靖弘
委員	名古屋大学	講師	伊藤 淳一

## 論文審査の結果の要旨

細川さとみ君提出の論文「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」は、レアメタルを利用しない資源豊富な鉄やコバルトを基盤とする分子触媒の開発を目指して、窒素・炭素複合配位子である光学活性オキサゾリン配位子に着目し、新規鉄ならびにコバルト錯体の合成と、性質、構造、反応性ならびに触媒活性等を検討した結果をまとめたものである。本論文は6章より構成されている。

第1章では研究背景と研究目的について述べている。

第2章では、鉄カルボニル錯体とビスオキサゾリニルフェニル配位子（以下 Phebox と略）を反応させることによって鉄 - 炭素結合を形成させ、ピンサー型鉄錯体の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析によって、Phebox 配位子の窒素と炭素が鉄に結合している構造であることを明らかにした。鉄錯体をケトン類の不斉ヒドロシリル化に応用し、光学活性二級アルコールを合成できることを見出した。また、アセチルアセトナートの添加が触媒活性の向上に有効であることも示した。

第3章では、Phebox 鉄錯体上の配位子の交換反応を検討し、基質との反応により配位子の結合様式が変化する挙動を明らかにした。電子供与性のホスフィンとの反応では、2つのホスフィンが捕捉され中性およびカチオン性ホスフィン錯体が生成し、基質の立体的な嵩高さと反応溶媒の極性が反応に影響を及ぼすことを見出した。その際、配位子が2座と3座配位の間で配位様式が変化する、これまで Phebox 錯体では観察されなかった現象が見出された。電子欠損性イソシアニドとの反応では、配位子置換反応においてホスフィンと相違点を明らかにした。

第4章では、Phebox 鉄錯体の反応性を制御するために、14 族元素を導入した鉄錯体の合成を試みた。配位子前駆体の C-Sn 結合ならびに C-Si 結合を鉄カルボニル錯体へ酸化的付加させることにより、スタニル錯体およびシリル錯体の合成に成功した。亜鉛試薬とのトランスメタル化によりアルキルおよびアリール錯体を高収率で合成できた。錯体の分光学的データから金属の立体環境と電子状態を評価した。さらに、芳香族ケトンの不斉ヒドロシリル化による二級アルコールへの還元反応に適用でき、14 族元素の種類によって反応性が変化することが見出された。

第5章では、新規 Phebox コバルト錯体の合成と構造、反応性について明らかにした。配位子前駆体とコバルトカルボニル錯体との酸化付加反応により、1 価コバルト錯体の合成に成功した。続いて、ヨウ素との反応により3 価へとコバルト中心を酸化し、ピンサー型コバルト錯体の合成を達成した。温度可変 NMR により錯体の動的挙動とともに、単結晶 X 線構造解析によって分子構造を明らかにした。配位子交換反応について検討し、触媒反応に応用する基礎的知見を得ている。

第6章では、実験の詳細を記載している。

以上のように本論文は、金属 - 炭素結合を基盤とする光学活性オキサゾリン多座配位子を有する鉄ならびにコバルト錯体の設計から合成と素反応解析、不斉触媒機能まで詳細に調べ、資源豊富な元素を利用した金属触媒設計のための基礎的データを提供するものであり、学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者、細川さとみ君は、博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があるものと判定した。