

別紙 4

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

主 論 文 の 要 旨

論文題目

$sp^3P/sp^3NH/sp^2N$ 混合系直線性 3 座配位子 R-BINAN-Py-PPh₂ の開発と
その Ru 錯体を用いたケトンの触媒的不斉水素化

氏 名 山村 知也

論 文 内 容 の 要 旨

不斉遷移金属錯体触媒において「キラル配位子」は「中心遷移金属」とともにその性能を決定付ける重要な要素である。金属錯体が反応物を生成物に円滑に変換できるように、キラル配位子の「配位数」「配位原子の種類・混成状態」を十分に考慮した触媒前駆体の設計が求められる。立体選択的錯体形成、配座異性体の制御、不均化、反応場の合理的構築などの観点からは、キレート効果によって金属錯体の配位構造に幾何学的制約を与えることができる多座配位子が注目される。複数の配位原子を組み合わせれば、特徴的な触媒の創成が可能となろうが、配位数の増加にともなってキレートによる幾何異性の問題が新たに生じる。この問題は正八面体錯体においてとくに顕在化する。「直線・平面三角形」「平面四角形・四面体」「三方両錐・四角錐」の錯体では、この問題はほとんどないとしてよい。配位場が少なく、配位構造変換が容易であるからである。単座・2 座配位子では、幾何異性体は生じないが、3 座配位子にすると配位子の 3 つの配位場が作る面に中心金属が含まれる「meridional (mer)異性体」と含まれない「facial (fac)異性体」が形成する。従来、この制御には直線性の「維持」と「放棄」によって大きく 2 つに分類される手法が用いられてきた。前者では、直線構造に幾何学的制約を与えて mer 型の正八面体金属錯体を形成する。ピンサー型配位子と芳香族アルデヒドのシッフ塩基型配位子がその代表であろう。後者は「環状構造」や「分岐構造」を導入して幾何学的制約を与えることで fac 選択性を賦与する。アニオン性のシクロペンタジエニル配位子や中性のアレーン配位子、9-クラウン-3-エーテルやその窒素・リン誘導体といった環状型配位子、トリスピラゾリルボレートや Triphos といった分岐型配位子がその代表になる。本研究では、配位子設計におけるこれらの基本方針から離れて、構造的に柔軟性の高い「配位元素・混成がすべて異なる非対称性の直線性キラル 3 座配位子」に「facial (fac)選択的正八面体錯体形成能」を賦与する化学に取り組んだ。

まず、分子モデリングをもとに、ビナフチル骨格の軸性キラリティーを不斉源とし、2位にピリジルメチルアミノ基(PyCH₂NH)を2'位にジフェニルホスフィニル基(Ph₂P)を導入した「H-PN(H)N」とH-PN(H)Nの3位にフェニル基を導入した「Ph-PN(H)N」を設計し、その効率的合成法を確立した。入手容易な既知化合物から「3段階2ポット」で大量供給することができる。これらのsp³P/sp³NH/sp²N混合系配位子を用いて、正八面体構造を取りやすい2価Ru金属を取り上げ、その錯形成実験を実施した結果、H-PN(H)N配位子はmerが優先するのに対して、Ph-PN(H)N配位子は高いfac選択性を示すことを見出した。さらに、補助配位子にジメチルスルホキシド(DMSO)を用いることによって、H-PN(H)Nのmer選択性をfac選択性に変換することに成功した。「配位子内の置換基間の立体反発効果」あるいは「トランスDMSO配位の不安定化効果」がfac選択性発現の要因である。「環状構造」や「分岐構造」を導入することなく、柔軟性の高い直線性のPN(H)N混合3座配位子を用いてfac-Ru錯体を合成した最初の例であろう。R-PN(H)Nと第1列遷移金属(Cu, Fe, Co, Ni)から非正八面体錯体も合成し、その結晶中での分子構造を解析した。3位フェニル基の有無によって、特徴的な立体構造を有する金属錯体が得られることが明らかとなった。

次に、合成したfac-Ru錯体のケトンの不斉水素化への適用性を調査した。その結果、立体的要制度の高いtert-アルキルケトンに対して高い反応性・エナンチオ選択性・生産性を示すことを見出した。3つのDMSOが配位したfac-[Ru(H-PN(H)N)(dmsO)₃](BF₄)₂錯体はキレート性・非キレート性の両ケトン基質に適用することができる。はじめての成功例として注目される。核磁気共鳴分光実験とX線回折実験により、高性能発現の要因が「3種混合配位原子」および「水素結合によるDMSO空間配座の固定化」にあることを明確に示すことができた。すなわち、fac-[Ru(H-PN(H)N)(dmsO)₃](BF₄)₂錯体の3つのDMSOは、トランス位に異なった3つのsp³P, sp³NH, sp²N配位原子が配位する。これらの電子的・軌道的性質によって3つのDMSOのRuに対する結合力が大きく影響される。これが高性能発現の根幹にある。π受容性の高いsp³PにトランスのDMSOは、容易に解離して配位子交換するが、σ供与性が高くπ受容性のないsp³NにトランスのDMSOは強固にRu金属に配位する。さらに「Ruのd軌道からDMSOのσ*S-Oへの逆供与による2重結合性」や「DMSO酸素原子とピリジン6位水素原子との水素結合」も相まって、sp³N-トランスDMSOは容易に配位子交換しない。適度なσ供与性とπ受容性を合わせもつsp²NにトランスのDMSOはsp³P-トランスDMSOとsp³N-トランスDMSOとの中間的性質を示す。配位子交換速度は、sp³N-トランスDMSOを1とすると、sp²N-トランスDMSOは約2倍、sp³P-トランスDMSOは25倍以上も速い。この違いが、H-Ru---N-Hのドナー・アクセプター2官能性触媒(DACat)反応場が立体選択的に構築されるようになる。同時にsp³N-トランスDMSOの空間配座はPyC(6)H---O=S(CH₃)₂の水素結合によって固定化される。その結果、1つのメチル基はDACat反応場に張り出し、配位ピリジン部とともに「フェンス・プレーン型」のキラルポケットが構築される。この明確なキラル環境を有する反応場でtert-アルキルケトンが対応するアルコールに変換されるので、完璧なエナンチオ面選択性を実現することができる。sp³P/sp³NH/sp²N混合系3座配位子を有するfac-Ru-DMSO錯体がもつ様々な電子的・軌道的・立体的特性が調和して、高性能な不斉触媒機能を獲得することができた。本研究で得られた一連の結果は、キラル多座配位子の設計・不斉触媒反応の開発に向けて、1つの指導原理となるものである。関連する分子金属錯体触媒の研究に貢献できるものと期待している。