

機能材料工学専攻	学籍番号	981508
申請者氏名	竹 本 年 秀	

指導教員氏名	岩佐 精二 竹市 力 伊津野 真一
--------	-------------------------

論 文 要 旨(博士)

論文題目	金属-炭素 σ 結合を含む遷移金属錯体の合成とその触媒的不斉反応への応用
------	---

(要旨 1,200字程度)

有機化合物はすべて炭素-炭素結合から構成されていることから、炭素-炭素結合を効率よく合成する触媒の開発は有機合成の領域において最も重要な課題の一つである。本研究では遷移金属-炭素 σ 結合を含む新規不斉触媒系を創製し、特に、高効率的不斉炭素-炭素結合生成反応について検討したものである。

近年、 sp^2 炭素-金属 σ 結合を含むpincer錯体の特異な安定性を示し、機能性材料としての応用や、その触媒機能の開発が盛んに研究されている。当研究室ではN-N-N三座配位子2,6-ビス(オキサゾリニル)ピリジン(Pybox)と遷移金属を触媒とする不斉反応を基盤として金属との配位子間に σ 結合を含むN-C-N三座配位子2,6-ビス(オキサゾリニル)フェニル(Phebox)を開発し、そのPd, Pt, Rh錯体などから、触媒的不斉ルイス酸触媒反応の展開を報告してきた。これらPyboxやPheboxの知見とpincer錯体の報告を基盤として、本研究ではPhebox-遷移金属錯体や新たに開発した2-フェニルオキサゾリン(Pheox)-遷移金属錯体を用いて、遷移金属特有の酸化的付加-還元的脱離を経由する反応やカルベントランスファー反応への適用の検討を行った。

まず、酸化的付加-還元的脱離を経由する触媒反応の検討であるが、Pd錯体の多様な反応性に着目して、Phebox-Pd錯体を合成しHeck-Mizoroki反応やSuzuki-Miyaura coupling, Sonogashira-Hagihara反応への触媒活性を検討した。その結果、いずれの反応においてもPhebox-Pd錯体は優れた触媒活性を示した。中でも、(*i*-Pr-Phebox)PdClを触媒とするヨウ化ベンゼンとアクリル酸ターシャルブチルを用いたHeck-Mizoroki反応でケイ皮酸エステルが収率よく得られ、さらにTONは94,000に達し、TOFは3,900であった。また、ヨウ化ベンゼンとフェニルボロン酸を用いたSuzuki-Miyaura couplingにおいても目的とするビフェニルが高収率で得られ、TONは900,000でTOFは45,000に達する。さらに特筆すべきこととして、いずれの反応においても使用した触媒は反応終了後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより(*i*-Pr-Phebox)PdIとして定量的に回収され、再利用することが可能であった。更なる応用として、(*SS,SS*)-(*s*-Bu-Phebox)PdBrを触媒による1-ナフチルボロン酸と1-ヨウ化-2-メトキシナフタレンを用いた不斉Suzuki-Miyaura couplingを検討したところ、軸不斉誘起が観測され最高49%eeで目的のビナフチル化合物が得られている。

次に、カルベントランスファー反応の検討を行った。Ru(II)錯体がカルベントランスファー反応であるシクロプロパン化反応に極めて有効であることを既に我々は報告している。そこで、Pfefferら報告を基に、Phebox-Ru(II), Pheox-Ru(II)錯体を合成し、これらを触媒としてオレフィン類と市販品であり最も入手が容易なエチルジアゾ酢酸エステルとのシクロプロパン化反応を検討した。その結果、高トランス選択的、高エナンチオ選択的に反応が進行することを見出した。(trans/cis= \sim 99:1, \sim 99%ee(trans))

以上、まとめると遷移金属-炭素 σ 結合を含む新規触媒系の開発に成功した。まず、酸化的付加-還元的脱離を経由する反応では、Pd(II)を触媒開始機構とする触媒機能を見出し、Heck-Mizoroki反応やSuzuki-Miyaura couplingなどにおいて優れた触媒系を見出した。さらに、カルベントランスファー反応としてシクロプロパン化反応においてPhebox-Ru(II)もしくはPheox-Ru(II)錯体を用いると優れた立体選択性を伴いシクロプロパン化反応が進行することを見出した。本研究で見出された新規触媒系は医農薬品に有用な光学活性有機化合物の提供に大きな役割を果たすものと期待される