

氏 名	段 偉 良
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3151 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Development of Chiral Phosphine-Olefin Ligands and Their Use in Asymmetric Catalysis (光学活性ホスフィン-オレフィン配位子の開発と不斉触媒反応への利用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 林 民 生 教 授 丸 岡 啓 二 教 授 大 須 賀 篤 弘

論 文 内 容 の 要 旨

不斉配位子を有する遷移金属錯体によって触媒される不斉合成反応は、光学活性な化合物を効率的に得る上で非常に強力な手法である。従って、不斉合成の研究開発においては、新規不斉配位子の設計・合成が特に重要な課題である。これまで、後周期遷移金属を用いた触媒的不斉合成においては、リンや窒素を配位部位にもつ不斉配位子の利用が一般的であった。これら従来型の不斉配位子に対し、最近になって全く新しいタイプの不斉配位子であるキラルジエン配位子が開発され、これを用いることにより、優れた不斉環境および高い触媒活性の実現がいくつかの反応において達成されてきた。このようにキラルジエン配位子は、従来の不斉配位子を凌駕する不斉環境が提供できるものの、その配位能力の弱さから、現時点での応用範囲はそれほど広いものとはなっていない。

そこで申請者は、このキラルジエンの優れた特徴の汎用性を高めるために、強い配位力をもつホスフィン部位と良い不斉環境をもつ置換オレフィン部位を同時に有する光学活性ホスフィン-オレフィン配位子の設計を行い、その合成方法を確立した。この新規不斉ホスフィン-オレフィン配位子は、1価ロジウムにリンとオレフィンの二座で配位することをX線構造解析によって証明し、得られたロジウム錯体が有機ボロン酸の電子不足オレフィンへの不斉1,4-付加反応の有効な触媒として機能することも見出した。また、この反応における不斉発現の由来が配位子のオレフィン部位の不斉によるということ、キラルジエン配位子を用いた実験結果との比較から明らかにした。さらに、本1,4-付加反応における反応中間体と考えられるホスフィン-オレフィンが配位したフェニルロジウム種の合成も行い、NMRによるその構造解析からも1,4-付加の立体がオレフィン配位子によって制御されていることを確認した。

申請者はまた、NMRおよび微量反応熱量計を用いた反応機構考察に関する研究にも取り組み、ロジウム/ホスフィン-オレフィン触媒存在下での不斉1,4-付加反応の触媒サイクルの詳細を明らかにした。すなわち、モデル反応としてフェニルボロン酸とメチルビニルケトンの反応を取り上げ、反応がフェニルボロン酸に対して1次、メチルビニルケトンに対して0次、ロジウム触媒に対して0.4次であることが分かった。このことから、本触媒反応においては、ロジウム種は不活性な三量体と活性な単量体との平衡にあり、その平衡は三量体に偏って存在し、また触媒サイクルにおいては、トランスメタリゼーションが律速段階となっているということが強く示唆された。さらに触媒活性についての知見も得られ、従来のビスホスフィン配位子やジエン配位子を用いたロジウム触媒と比して、このホスフィン-オレフィン配位子を有するロジウム錯体がより高い活性を示すことも定性的・定量的に実証した。

最後に、このロジウム錯体が不活性な三量体を形成するという結果に基づき、光学純粋でない触媒を用いることにより、非線形現象の観測にも成功した。これまでにも非線形現象に関する研究はいくつも知られているが、三量体と単量体の平衡に由来する非線形現象発現の実験的な観測については、今回が初めての例であり、反応機構の考察により示唆された結論の裏付けにもなった。

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体を用いた触媒的不斉合成反応は、ごく少量の光学活性化合物から原理的に無限の光学活性体を作り出すことができ、非常に効率性に優れた手法である。従って、触媒となる金属に用いる不斉配位子の役割は非常に大きく、新規不斉配位子の設計および合成は、触媒的不斉合成の発展において特に重要であると言える。中でも、後周期遷移金属を用いた触媒的不斉合成は、炭素-炭素結合形成など有用性の高い反応が温和な条件下で達成できることから特に注目されており、その不斉源としては、リン原子や窒素原子を配位部位にもつ不斉配位子が多く用いられている。申請者は、これら従来型配位子の利点である強い配位力を生かし、最近開発された不斉ジエン配位子の優れた不斉環境を組み込んだ、新規不斉ホスフィン-オレフィン配位子の合成およびその触媒的不斉反応への利用に成功した。

まず申請者は、近年報告されたキラルジエン配位子の不斉環境および配位力についての考察を行い、その知見に基づいて、強い配位能力をもつホスフィン部位と優れた不斉環境をもつ置換オレフィン部位とを同時に有するハイブリッド型不斉ホスフィン-オレフィン配位子をデザインし、その合成を行った。また、この配位子を1価ロジウムと錯形成させてその錯体を単離し、単結晶X線構造解析により、リンとオレフィンがロジウムに二座で配位したロジウム/ホスフィン-オレフィン三量体であることを明らかにした。このことは、この錯体を用いた後述の触媒反応における機構考察解明における手がかりの1つになると言える。

次に申請者は、このロジウム錯体を有機ボロン酸の電子不足オレフィンへの不斉1,4-付加反応の触媒として用い、種々の基質の組み合わせにおいて高い収率および高い立体選択性で進行することを見出した。また、既に報告されているキラルジエン配位子を用いた同反応の実験結果との比較により、このハイブリッド型不斉配位子のうち、オレフィン部位の不斉によって、反応生成物の立体が制御されているということを実験的に示すことができた。この立体制御機構のさらなる証拠として、1,4-付加反応における反応中間体であるフェニルロジウム錯体の合成およびNMRによるその構造解析にも成功し、申請者の主張が裏付けられた。

また、このホスフィン-オレフィン配位子を用いたロジウム触媒による1,4-付加反応の反応機構考察に関する研究も行い、NMRおよび微量反応熱量計を分析手法に用いることにより、その触媒サイクルの詳細を明らかにした。すなわち、各ステップの反応中間体をNMRで分光学的に観測するとともに、微量反応熱量計による速度論的考察から、本触媒反応においては、反応ネットワークにおいてロジウム種が不活性な三量体と活性な単量体との平衡にあり、トランスメタル化が触媒サイクルの律速段階であることを示した。申請者が行った一連の反応機構研究における特筆すべき点は、ホスフィン-オレフィン配位子を有するロジウム触媒が、従来のビスホスフィン配位子やジエン配位子を用いた反応系よりも高い触媒活性を示す点であり、ハイブリッド型配位子による相乗効果が発現していると言え、大変意義深い結果である。

さらに、ホスフィン-オレフィン配位子をもつロジウム錯体が不活性な三量体と活性な単量体との平衡状態にあるということから、光学純粋でない触媒を用いて非線形現象の観測も行った。この錯体の大部分が三量体で存在するために、負の非線形現象が予想されるが、実際に負の非線形現象を実験的に確かめ、速度論的考察によって示唆された反応機構の妥当性が確認されたという点においても、興味深い知見を与えるものと言える。

以上の審査結果から、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項についての試問の結果、合格と認めた。