

論文の内容の要旨

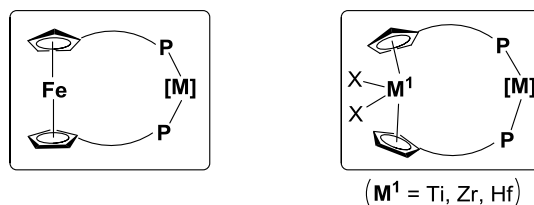
論文題目 Development of Molecular Transformations Using Transition-Metal Complexes with Metallocenyldiphosphine Moieties
(メタロセニルジホスフィン部位を有する遷移金属錯体を用いた分子変換反応の開発)

氏名 宮崎 貴匡

1. 緒言

近年、有機合成化学の分野において、異なる複数の金属を分子内に有する多核錯体を用いた反応の研究が行われるようになってきている。単核錯体を用いた場合とは異なり、多核金属錯体を用いた反応系では、分子内に存在する複数の金属原子間での電子授受や基質分子の協同的な活性化を通して、単核錯体を用いた場合には不可能であった特異な反応の実現が期待できる。しかしながら、それら多核錯体固有の協同効果を分子変換反応へ応用することに成功した例は未だ少ない。さらに単核錯体とは異なり、多核錯体は合理的な合成法の確立が十分なされておらず、配位子の微細な調整等による反応性の制御が困難であった。以上の背景を踏まえて、メタロセニルジホスフィン配位子を有する多核錯体を新たに分子設計した。この多核錯体ではメタロセン骨格の中心金属を代替あるいは置換基導入等により、その反応性を容易に制御できる。特に本研究では、安定な酸化還元特性を有するフェロセン及び中心金属上に基質分子の活性点を有する4族メタロセンに着目し、金属間での電子授受を期待したフェロセニルジホスフィン部位を有する異種二核錯体及び基質分子の協同的な活性化を期待した4族メタロセニルジホスフィン配位子を有する異種二核錯体をそれぞれ分子設計した。そして、それら異種二核錯体の特性を活かした分子変換反応の開発に取り組んだ(Figure 1)。

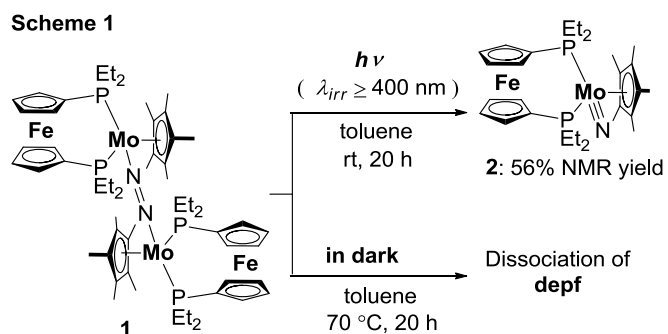
Figure 1



2. フェロセニルジホスフィン部位を有するモリブデン窒素錯体の分子設計・合成及び窒素分子の特異な変換反応への応用

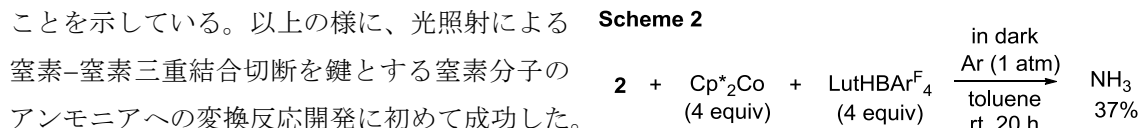
2-1. 光照射によって特異的に進行する窒素-窒素三重結合切断を鍵とする窒素分子のアンモニアへの変換反応

中性窒素架橋錯体 (1) にトルエン中室温で可視光照射を行ったところ、架橋窒素分子の窒素-窒素三重結合



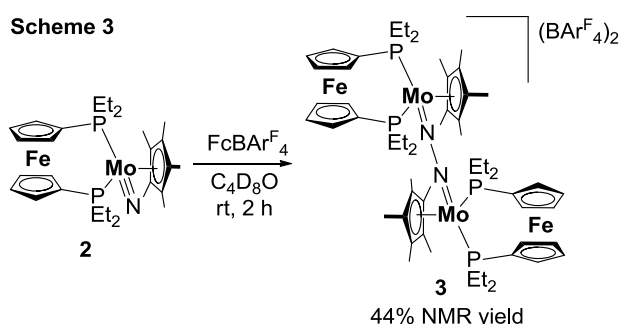
の切断が進行し、対応するニトリド錯体 (2) が 56%NMR 収率で得られた (Scheme 1)。錯体 1 を暗所下 70°C に加熱した場合には錯体 2 は全く生成せず、配位子の乖離が確認されたのみであった。これらの結果は本反応が光を用いた場合に特異的に進行する反応であることを示している。

錯体 2 に対して化学量論量のプロトン源 LutHBAr^F₄ 及び還元剤 Cp*₂Co を暗所下、トルエン中室温で反応させたところアンモニアが 37%収率で得られた(Scheme 2)。以上の結果は架橋窒素分子の窒素-窒素三重結合が切断されて生成するニトリド錯体 2 を経由してアンモニアが生成したことを示している。以上の様に、光照射による

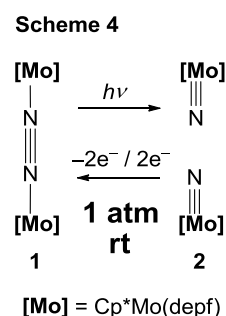


2-2. 窒素分子の窒素-窒素三重結合切断反応における可逆性の観測

ニトリド錯体 2 と 1 当量の 1 電子酸化剤 FcBAr^F₄ とを THF 中室温で反応させたところ、ジカチオン性窒素架橋錯体 3 が 44%NMR 収率で得られた(Scheme 3)。この結果は可視光照射によって一旦は切断された窒素分子の窒素-窒素三重結合が再生したことを意味する。



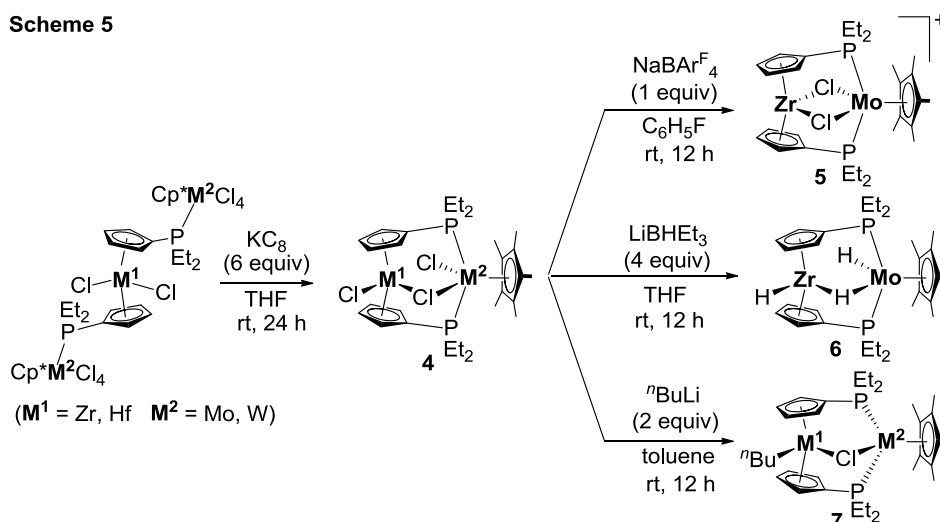
錯体 3 の還元によって中性窒素架橋錯体 1 の再生が可能であることを鑑みると、本反応系では 2 つのモリブデン部位に架橋した窒素分子の窒素-窒素三重結合の開裂と再生が可逆的に進行しているといえる (Scheme 4)。以上の様に、窒素分子の金属錯体上での強固な窒素-窒素三重結合切断及び再生プロセスが、常温常圧という穏和な反応条件下で可逆的に進行することを錯体化学的に捉えることに初めて成功した。



3. ジルコノセニルジホスフィン部位を有する 6 族金属錯体の分子設計及び合成

フェロセンとは対照的に、4 族メタロセンはその中心金属上に反応活性部位を有するため、4 族メタロセン部分を分子内に組み込んだ二核錯体では反応基質の協同的な活性化が期待できる。そこで窒素分子と水素分子の同時活性化による窒素分子と水素分子からの触媒的アンモニア生成法開発を目指して、4 族メタロセニルジホスフィン部位を有する 6 族金属錯体の分子設計及び合成について検討した(Scheme 5)。残念ながら対応する窒素錯体の合成には至らなかったものの、4 族及び 6 族金属の 2 つの前周期金属からなる反応場を有する一連の異種二核錯体(4)-(7)の合成に成功した。

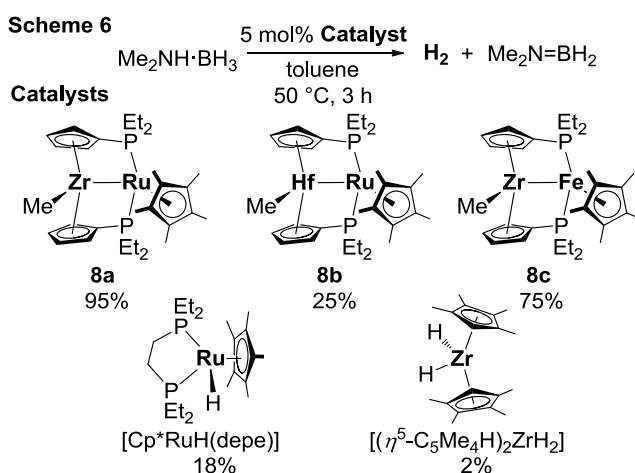
Scheme 5



4. ジルコノセニルジホスフィン部位を有する 8 族金属錯体の分子設計・合成並びにアミンボラン化合物の触媒的脱水素反応への応用

金属が極性の大きく異なる前周期金属と後周期金属とからなる異種金属二核錯体を作り出す反応場では、各々の金属による反応基質の極性が異なる部位の同時活性化が期待できる。そこで4族メタロセニルジホスフィンと8族金属錯体を組み合わせた異種金属二核錯体を新規に分子設計・合成し、その反応性について検討を行った。

5 mol%の錯体 (**8a**) 存在下ジメチルアミンボラン HMe_2NBH_3 をトルエン中 50°C で加熱したところ、脱水素反応がほぼ定量的に進行した(Scheme 6)。**8a** のジルコニウムをハフニウムに変えた類縁体 (**8b**) や、ルテニウムを鉄に変えた類縁体 (**8c**) も同様に触媒活性を示したものの、その活性はいずれも低い値に留まった。一方で錯体 **8a** の部分構造であるルテニウム単核錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuH}(\text{depe})]$ は錯体 **8a** と比較して触媒活性が大幅に低下し、ジルコニウム単核錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{ZrH}_2]$ は全く触媒活性を示さなかった。以上の結果は、本触媒系において4族金属部位及び8族金属部位の両方が反応に関与し、それらの部位の協同的な働きが触媒反応の鍵であることを強く示唆している。



以上の様に、本研究では4族メタロセニルジホスフィン部位を有する8族金属錯体を用いたアミンボラン化合物の触媒的脱水素反応の開発に成功した。本反応系は均一系多核錯体をアミンボランの脱水素触媒として応用することに成功した初めての例である。

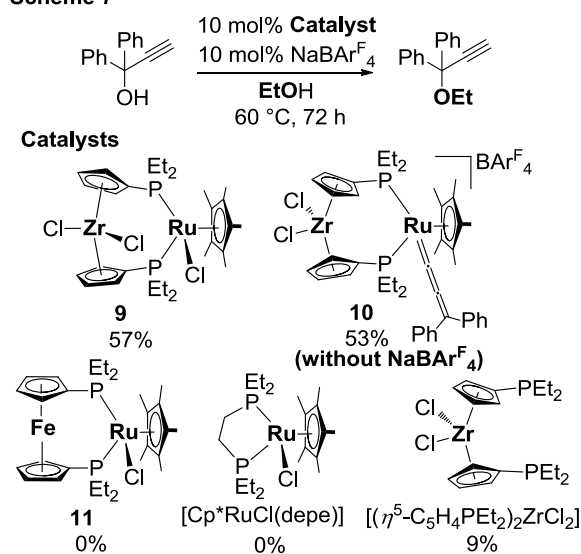
5. ジルコノセニルジホスフィン部位を有するルテニウム錯体の分子設計・合成並びにプロパルギルアルコールの触媒的プロパルギル位置換反応への応用

前節と同様に、4 族メタロセニルジホスフィン部位を有する異種二核錯体が作り出す反応場を応用した触媒反応の開発を検討した。

10 mol%の錯体 (9) 及び NaBAR^F₄ 存在下、プロパルギルアルコールをエタノール中 60°C で加熱したところ、対応するプロパルギル位置換生成物が収率 57% で得られた (Scheme 7)。一方で 10 mol% のアレニリデン錯体 (10) 存在下プロパルギルアルコールをエタノール中 60°C で加熱したところ対応するプロパルギル位置換生成物が収率 53% で得られた。この結果は、ルテニウムアレニリデン錯体の生成が本触媒系における鍵段階であることを示している。

フェロセニルジホスフィン配位子を有する類縁体 [Cp*₂RuCl(dppe)]BAR^F₄ (11) を触媒として用いた場合、対応するルテニウムアレニリデン錯体の生成は確認できたが、プロパルギル位置換反応は全く進行しなかった。この結果は、本反応の進行にジルコノセニル部位が不可欠であることを示している。さらに、錯体 9 の部分構造である単核ルテニウム錯体 [Cp*₂RuCl(dppe)] や単核ジルコニウム錯体 [(η⁵-C₅H₄PEt₂)₂ZrCl₂] は全く触媒活性を示さなかった。これらの結果はジルコノセニル部位及びルテニウム部位の両方が触媒反応の進行に必要であることを強く示唆している。

Scheme 7



以上の様に、本研究では 4 族メタロセニルジホスフィン部位を有するルテニウム錯体を用いた場合に特異的に進行する触媒的プロパルギル位置換反応の開発に成功した。

6. まとめ

本研究ではメタロセンが示す多様な反応性に着目し、メタロセン部位をメタロセニルジホスフィン配位子として導入した多核金属錯体の分子設計及び合成を行った。メタロセニルジホスフィンと異種金属とを組み合わせた異種金属二核錯体の反応性について詳細な検討を行い、窒素分子の特異な変換反応開発や異種錯体の特徴を生かした触媒的分子変換反応の開発に成功した。異種金属部位の協同効果を特異な分子変換反応へ応用することに成功した例は未だ非常に少なく、本研究の成果は今後の多核錯体を用いた反応開発における分子設計の重要な指針を与えるものと確信している。