

学位論文題名

新規8族メタロセン化合物の合成とその反応性

学位論文内容の要旨

メタロセンは、2つのシクロペンタジエン環が、金属原子に π 配位することによってサンドイッチ型構造を有するように、一般の有機化合物には見られない独特の構造をもつ有機金属化合物の一群である。そのようなメタロセン化合物の中で、フェロセンは、その中心金属である第8族の鉄原子は18電子側に合う構造を保っているため、熱的にも化学的にも安定である。 η^5 -配位子シクロペンタジエニル基は π 電子が非局在化した芳香族性を有しているため、フェロセンは様々な化学修飾が可能な化合物である。

フェロセンの応用例として、面不斉フェロセンおよび、面不斉ホスファフェロセンを配位子とした触媒設計は、様々な不斉炭素-炭素結合反応で成功を収めている。また、フェロセンの性質を応用した別の例として、機能性材料の分野における、フェロセン部位を含む有機金属高分子の開発がある。有機金属ポリマーの出発原料とフェロセン誘導体を選択することは有効な戦略であり、フェロセン部位を含むポリマーの報告例は多数ある。

しかし、フェロセン部位を含むポリマー多く報告されているが、面不斉を有するフェロセンポリマーは、筆者の知る限りでは、報告例が知られていない。ここで、光学活性な面不斉フェロセンポリマーを考えると、フェロセンポリマーの有用性と面不斉を含むフェロセン化合物の有用が一つの化合物の集約されるため、その有効な用途が、多岐にわたることが予想できる。このような研究背景の下、新規機能性材料の開発を目指し、面不斉を持つ光学活性のフェロセンポリマーの合成研究を計画した。

合成のアプローチとして、光学活性体のモノマーから光学活性ポリマーの合成を考えた。このアプローチは、光学活性体のモノマーの調製が一般に困難なため、人工的なポリマー合成においては、挑戦的なアプローチである。しかし、天然のポリマーで、タンパク質や糖鎖のように、単一のエナンチオマーから効率的に触媒的重合反応により、光学的に純粋なものが合成されているといえる。そこで、光学的に純粋なモノマーは、触媒的不斉合成の手法を用いることで、効率的に合成できると考えた。

ポリマー合成の方法論として、ブタジエン架橋フェロセンに対してメタセシス触媒を用いると開環メタセシス重合(ROMP)が進行し、主鎖にフェロセンを有する全共役ポリマーが生成する反応を応用した。つまり、原料モノマーとして面不斉ブタジエン架橋フェロセンを調製し、そのようなフェロセンに対してROMPを行って面不斉光学活性フ

フェロセンポリマーを合成することを計画した。触媒的不斉合成の分野は、既に習熟した分野であり、小分子のものならば、効率よく合成が可能であるからである。

本研究では、まず、面不斉フェロセンポリマーの候補となり得る3種類の面不斉を有するプタジエン架橋フェロセン合成を行い、それぞれ合成した錯体のROMPに対する反応性を検討した。その結果、モノマーフェロセンのCp環上の架橋部位に隣接するアルキル基が、ROMPに対するモノマーの反応性に影響を与える事を見出した。また、面不斉フェロセンポリマーの候補として、C₁-対称性を有するフェロセンを選定した。

さらに、C₁-対称フェロセンの単一のエナンチオマーから得られるポリマーの旋光度を測定した結果、光学活性体ポリマーであることが判明し、面不斉モノマーから面不斉を有する光学活性ポリマーの合成のルートの開発にはじめて成功した。

次に、得られる面不斉を有する光学活性ポリマーの立体構造の検討を行ったところ、その構造は非常に高い立体規則性を有している事が、そのNMR観測から判明した。そこで、ポリマーの詳細な立体構造を検討するため、開環単量体を合成し、その構造を決定したことにより、光学活性ポリマーの高い規則性構造を明らかにした。光学活性ポリマーを分子量特性についても検討したところは、リビング重合により分子量分布の狭いポリマーであることがそのGPC測定およびNMRの観測から示唆された。

新たなメタロセンモノマーとして、フェロセン部のCp環にリン原子を含む面不斉プタジエン架橋ホスファミタロセン類へ研究の対象の拡張を考え、それらの合成についても検討を行った。その研究過程において、ホスファルテノセン類に対し求電子的アシル化剤を作用させると、予想されたアセチル化は優先的に進行せず、主生成物として、リンと金属の間にビニリデン架橋構造を有するルテニウム錯体が見出された。その μ -ビニリデン錯体は、非常に新規性の高い構造を有しているので、その生成機構についての解明を行った。その結果、その μ -ビニリデン錯体の生成には、ホスファミタロセンの中心金属が、ルテニウムであること、かつ、ホスフォリド配位子のすべての β 位が、求電子置換反応を受けないような置換基で保護されていることが重要であることが判明した。

求電子的アシル化剤に対して、ホスファルテノセンのホスフォリド配位子の β 位の置換基を検討しところ、ホスファルテノセン類の求電子的アシル化剤に対する特異な反応性もあわせて明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 保
副 査 教 授 周 東 智
副 査 准教授 有 澤 光 弘
副 査 准教授 小笠原 正 道

学位論文題名

新規 8 族メタロセン化合物の合成とその反応性

坂本猛君の、「新規 8 族メタロセン化合物の合成とその反応性」と題された博士論文は、全六章からなる。面不斉を有するフェロセン誘導体を合成し、そのフェロセン誘導体の単一のエナンチオマーをモノマーとして光学活性な面不斉フェロセンポリマーを合成している。また、ジホスファルテノセン誘導体を合成し、その反応性も検討している。

序章では、本論文の研究背景と本研究の研究計画について述べている。研究背景において、面不斉を有するフェロセンの有用な応用例と機能性材料としてのフェロセンの応用例を紹介し、光学活性な面不斉フェロセンポリマーの合成を提案し、フェロセンポリマーの有用性と面不斉を含むフェロセン化合物の有用が一つの化合物の集約されるため、その有効な用途が、多岐にわたることを考察している。

合成のアプローチとして、生合成を模倣した光学活性体のモノマーから光学活性ポリマーの合成を計画している。このアプローチは、光学活性体のモノマーの調製が一般に困難なため、人工的なポリマー合成においては、挑戦的なアプローチである。その解決法として、光学的に純粋なモノマーは、触媒的不斉合成の手法を用いることで、効率的に合成できると考察している。

ポリマー合成の方法論として、ブタジエン架橋フェロセンに対してメタセシス触媒を用いると開環メタセシス重合(ROMP)が進行し、主鎖にフェロセンを有する全共役ポリマーが生成する反応を応用する提案している。つまり、原料モノマーとして面不斉ブタジエン架橋フェロセンを調製し、その単一のエナンチオマーに対して ROMP を行って面不斉光学活性フェロセンポリマーを合成することを計画し、研究に着手したことを述べている。

第一章では、面不斉フェロセンポリマーの候補となり得る 3 種類の面不斉を有するブタジエン架橋フェロセン合成を行い、それぞれ合成した錯体の ROMP に対する反応性を検討したことが述べられている。その結果、モノマーフェロセンの Cp 環上の架橋部位に隣接するアルキル基が、ROMP に対するモノマーの反応性に影響を与える事を見出した。また、面不斉フェロセンポリマーの候補として、 C_1 対称性を有するフェロセンを選定した。

第二章では、面不斉を有する光学活性フェロセンの調製と、その開環重合による光学活性ポリマーの合成について述べられている。また、その重合の立体規則性についても合わせて議論されている。 C_1 -対称フェロセンの単一のエナンチオマーから得られるポリマーの旋光度を測定した結果、光学活性体ポリマーであることを明らかにしている。得られる面不斉を有する光学活性ポリマーの立体構造の検討を行い、その構造は非常に高い立体規則性を有している事を、その NMR 観測から明らかにしている。ポリマーの詳細な立体構造を検討では、開環単量体を合成しその構造を決定したことにより、光学活性ポリマーの高い規則性構造を明らかにしている。光学活性ポリマーを分子量特性についても検討している。特に興味深いのは、リビング重合により分子量分布の狭いポリマーであることをその GPC 測定および NMR の観測から示唆している点である。

第三章では、光学的に純粋なフェロセンモノマーを触媒的不斉合成の手法を用いた合成法を導入するため、モデル化合物を用いて、2-ブテン架橋フェロセンを経由する 1,3-ブタジエン架橋フェロセンの合成のルートを検討したことが述べられている。

第四章では、面不斉ブタジエン架橋ホスファメタロセン類へ研究の対象の拡張を考え、それらの合成についても検討を行った際に、ホスファルテノセン類に対し求電子のアシル化剤を作用させると、予想されたアセチル化は優先的に進行せず、主生成物として μ -ビニリデン錯体が得られることを見出したことを述べている。ホスファルテノセン類が求電子のアシル化剤に対して特異な反応性を有していることを明らかにしている。

第五章では、今後の研究の展開について述べている。そこでは、面不斉を有する光学活性フェロセンポリマーについてその物性に重点をおいた研究展開とホスファメタロセン類の求電子のアシル化剤に対する特異な反応性を体系的な知見とするため研究展開が提案されている。

以上のように、坂本君の研究は、光学活性な面不斉を有するフェロセンの単一のエナンチオマーに対して ROMP を行うことにより非常に高い立体規則性を有する光学活性な面不斉フェロセンを合成することに成功しており、ホスファルテノセン類が求電子のアシル化剤に対して特異な反応性を有していることを明らかにしているので、博士の学位に十分値するものと判断した。