

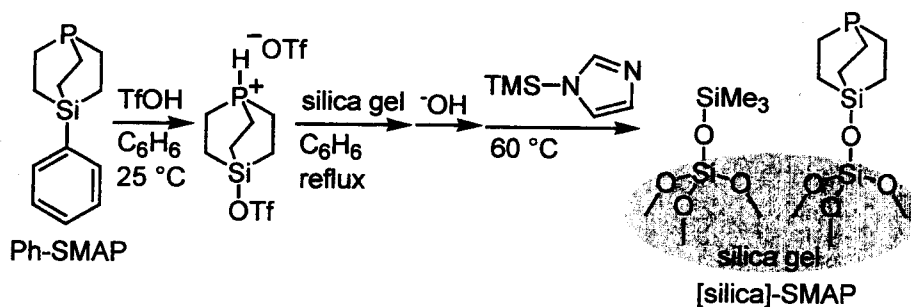
学 位 論 文 題 名

Development of Silica-Supported Compact Phosphine and Its Use for Transition Metal Catalysis

(シリカ担持コンパクトホスフィンの開発と遷移金属触媒反応への応用)

学位論文内容の要旨

効率的で副生成物の少ない有機合成プロセスを実現するために、高活性な触媒を開発することが重要である。触媒活性種を明らかにし、その活性種を反応系中で選択的に生成させることは、より活性な触媒を開発するための効果的手法である。高活性錯体触媒の設計原理の1つとして嵩高いホスフィン配位子によって「モノホスフィン金属錯体」を生成する手法が近年注目されている。この設計原理に基づいて開発された(*t*-Bu)₃P-Pd 錯体触媒はクロスカップリング反応に高い活性を示すことが知られており、反応性に乏しいアリールクロリドを原料として用いても効率的に反応が進行する。この触媒系は大きな成功を収めているが、配位子の嵩高さのために触媒活性中心が立体的に混んでしまい、必ずしも全ての反応で高い活性を示すとは限らない。これに対して、コンパクトなホスフィンを用いてモノホスフィン錯体を形成することが出来れば、金属中心への基質の接近が容易となり、これまでに無い高い活性を有する触媒となるものと考えられる。これを達成するために著者はコンパクトで剛直な構造を持つかご型トリアルキルホスフィン配位子 SMAP とシリカゲル表面が直接結合した固相担持ホスフィン([silica]-SMAP)の開発を行った。



Scheme 1. Preparation of [silica]-SMAP

[silica]-SMAP は以下の手法で合成した。Ph-SMAP をトリフルオロメタンスルホン酸で処理することで発生するシリルトリフラートとシリカゲルを反応させることでシリカゲル上に SMAP 骨格を結合させた。その後、塩基で処理することでホスホニウムを中和し、表面シラノールを TMS エンドキャップする

ことで[silica]-SMAPを得た (Scheme 1)。得られた[silica]-SMAPを用いて Rh 錯体を調製した。調製した配位子の固体 NMR を測定した結果、SMAP 骨格が Si-O-Si 共有結合によってシリカゲル表面と強固に結合していることを確認した。また、空气中酸化に対して安定であることも明らかとなった。Rh 過剰量で錯体を形成させ固体 NMR を測定したところ P-Rh 1:1 錯体に由来するピークと配位子に由来するピークが同時に観測された (Figure 1)。過剰のホスフィンが存在しても Rh 中心に第 2 のホスフィンが配位しないことを示しており、モノホスフィン-Rh 錯体が選択的に形成することが明らかとなった。このように、過剰なホスフィンの存在下でモノホスフィン-Rh 錯体が完全な選択性で形成した例はこれまで報告されていない。

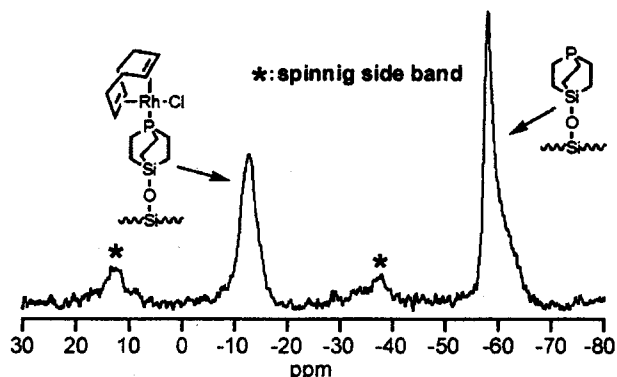
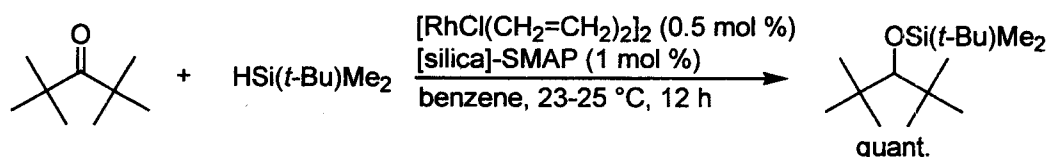


Figure 1. ^{31}P CP/MAS NMR spectrum

[silica]-SMAP を Rh 触媒によるケトンのヒドロシリル化反応へ適用したところ、嵩高い基質に対して極めて広い適用範囲を持つことが明らかとなった。例えば、ジ-*tert*-ブチルケトンと *tert*-ブチルジメチルシランの反応も室温で定量的に進行した (Scheme 2)。



Scheme 2. Hydrosilylation of di-*tert*-butylketone.

固相担持触媒ではしばしば活性種のリーチングが問題となる。しかし、本触媒系はリーチングをほとんど起こさず、高い回収再利用性を示すことを確認した。

本触媒系はケトンやオレフィンの水素化反応においても同様に嵩高い基質に対して高い活性を示した。

本論文ではシリカゲル担持コンパクトホスフィンを開発し、その性質と触媒活性について述べた。この配位子は選択的にモノホスフィン-金属錯体を形成し、嵩高い基質に対して高い許容性を示すことが明らかとなった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 澤 村 正 也

副 査 教 授 鈴 木 孝 紀

副 査 教 授 福 岡 淳

副 査 准教授 伊 藤 肇

学 位 論 文 題 名

Development of Silica-Supported Compact Phosphine and Its Use for Transition Metal Catalysis

(シリカ担持コンパクトホスフィンの開発と遷移金属触媒反応への応用)

環境調和型有機合成を目指した金属触媒による新反応の開発が近年盛んである。今後の大きな発展のためには、高度で新規な機能を持った触媒を開発することが必要であり、その鍵を握るのは斬新な設計コンセプトに基づく新しい配位子の開発である。本論文は、コンパクトな配位中心と構造可変部位を合わせ持つかご型トリアルキルホスフィン（略称 SMAP）のシリカゲル表面への担持法の開発と遷移金属触媒反応への応用に関する著者の研究成果をまとめたものである。著者は、かご型トリアルキルホスフィン SMAP の特徴を利用する巧妙な分子設計により、シリカゲル担持ホスフィン[*silica*]-SMAP を考案し、その合成法を開発した。[*silica*]-SMAP は配位中心が極めてコンパクトであるにも関わらず遷移金属中心と 1 対 1 の組成比で選択的に錯形成するように設計されている。本論文では固体 NMR と XAFS を用いたロジウム 1 価有機金属錯体との錯形成実験によって、[*silica*]-SMAP の特異な配位子特性が実証されている。[*silica*]-SMAP-Rh 錯体は、ケトンのヒドロシリル化反応や水素化反応に対して極めて高い触媒活性を持ち、中でも嵩高い反応基質に対して極めて広い適用性を示す点は有機合成の観点から特に重要である。従来の触媒では全く進行しない反応を、非常に穏和な条件下で進行させることにも成功している。中心金属に Ir を持つ錯体は、4 置換アルケンなどの立体的に混み合った炭素-炭素不飽和結合の水素化に有効であるなど、汎用性も示されており、[*silica*]-SMAP が触媒配位子として有望であることは明らかである。分子触媒と固体触媒の機能融合によって得られたこれらの成果は、遷移金属触媒の新しい設計指針を提供するものである。

これを要するに、著者は遷移金属錯体触媒の新設計指針を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学、物理化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。