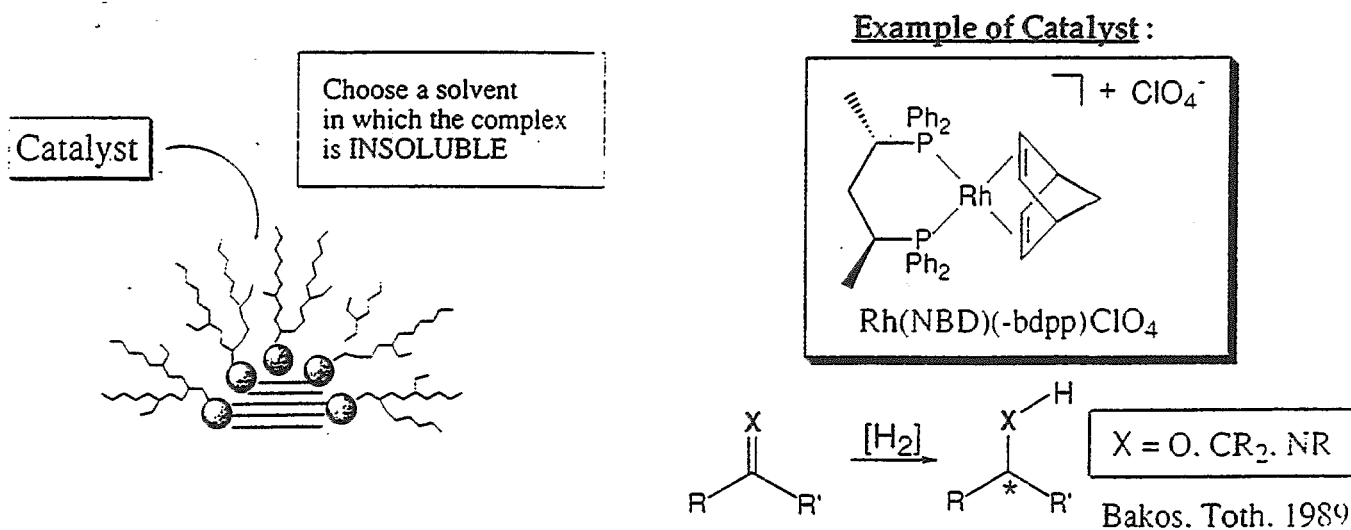


II.1 オズボーングループ

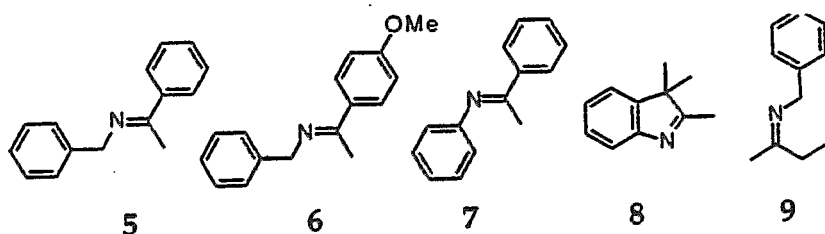
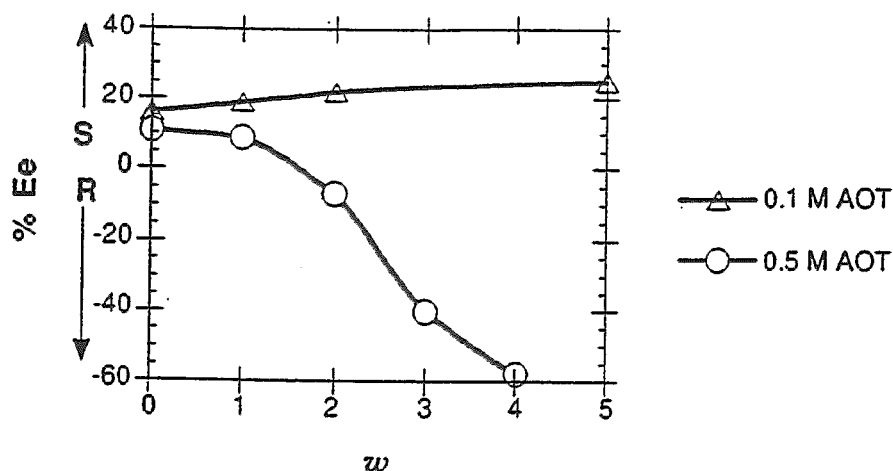
超分子触媒システム

本研究の目的は、温和な条件下で、高選択的に、しかも低コストで、触媒反応を用いて有機分子を変換できるような分子システムを考案することである。さらに触媒が、ミセルやベシクルのような分子集合体と相互作用することによって基質の接近を制御し、触媒作用機能の分離によって多段階触媒反応を可能にするような、人工セル類似の触媒反応マイクロリアクターの開発が最終目的である。

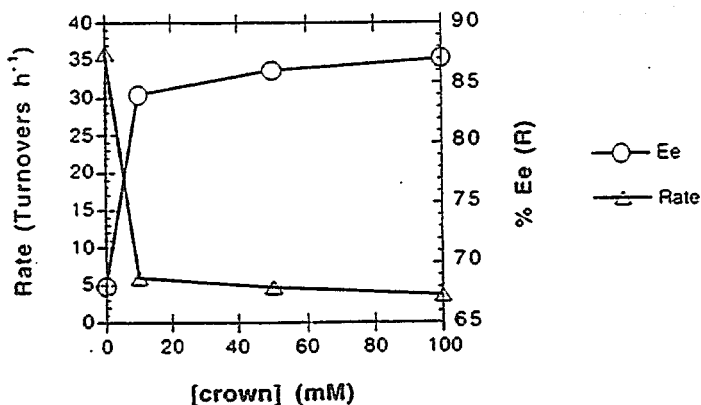
最初の研究では、遷移金属錯体反応のマイクロリアクターとして逆ミセルを用いた。最初の反応型として、本研究室で長年経験のある不斉還元触媒反応を選び、予備実験の後、各種触媒の反応に及ぼすエアゾールAOT逆ミセルの影響に研究をしばった。以下に触媒のタイプと反応形式の1例を図示する。



イリジウム触媒 [Ir((-)-bdpp)Hl₂], 30, を用いた初期の実験で、シクロヘキサン溶液中 AOT 存在下の反応では、水分含量がエナンチオ選択性に大きく影響を与えることが見出された (次ページ図参照)。AOT 及び水分含量が高い程エナンチオ選択性が低下した。

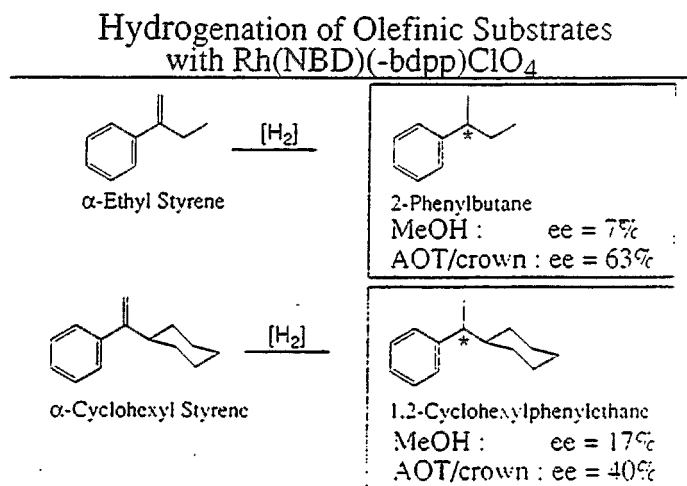


しかしこの研究は、イミンが加水分解されるという問題が生じたため（AOT存在下では、加水分解速度はかなり低下したが）、ロジウム触媒、Rh(NBD)(ジフォスフィン)⁺の使用へと転換した。ここでジフォスフィンはキラルな構造をもつ。本反応では、水が反応のエナンチオ選択性を上げる効果が見出されたが、同様の効果が 15-クラウン-5添加によっても得られることが見出された。この結果を下図に示す。

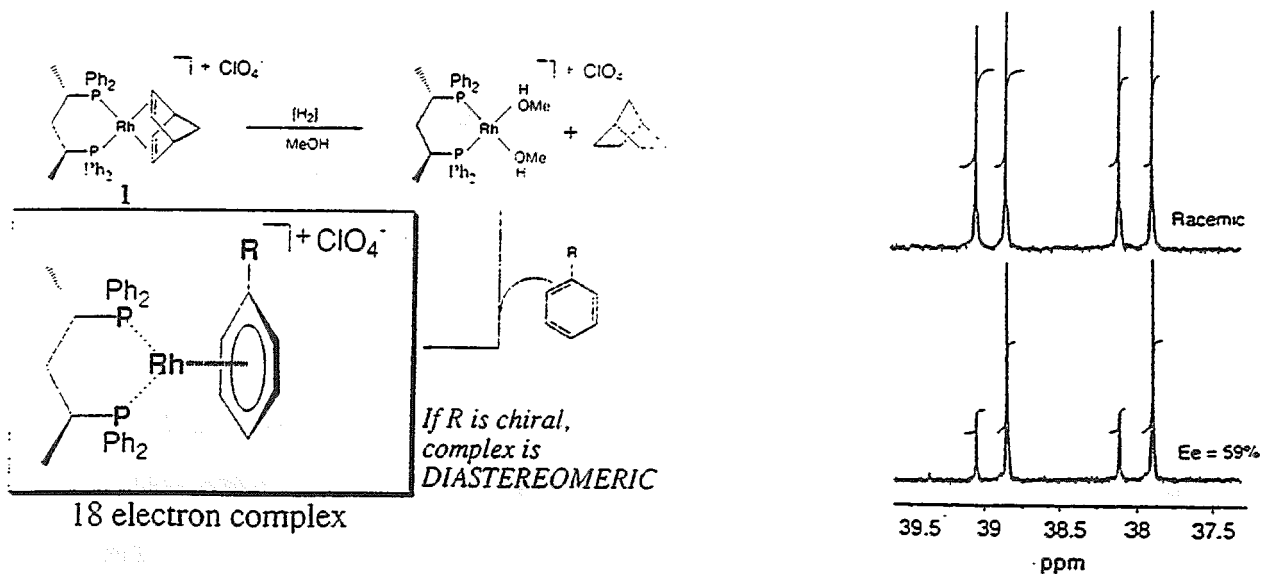


AOTのスルフォネート極性基と触媒の相互作用が、反応性や選択性の違いに重要なことを見出されたので、他のスルフォネートやハライドのような他のイオンの影響を検討した。イミンの還元反応において、同じ触媒を用いても、得られるアミンのエナンチオ選択性がR体 84%からS体 80%と、スルフォネートをイオデート (I⁻) にかえるだけで変化した。

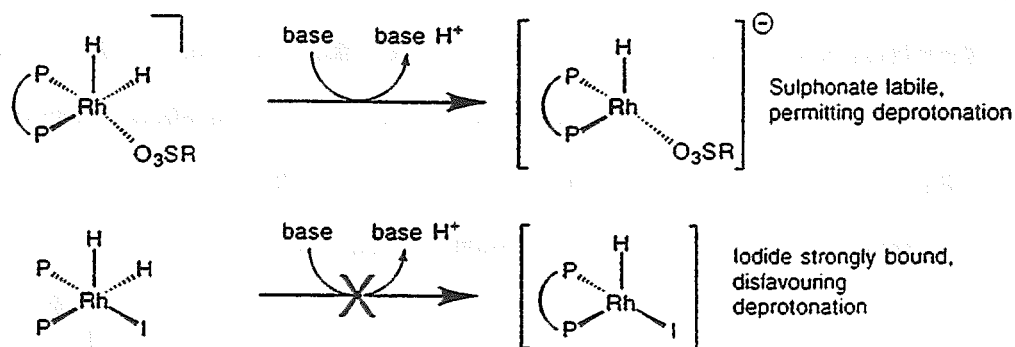
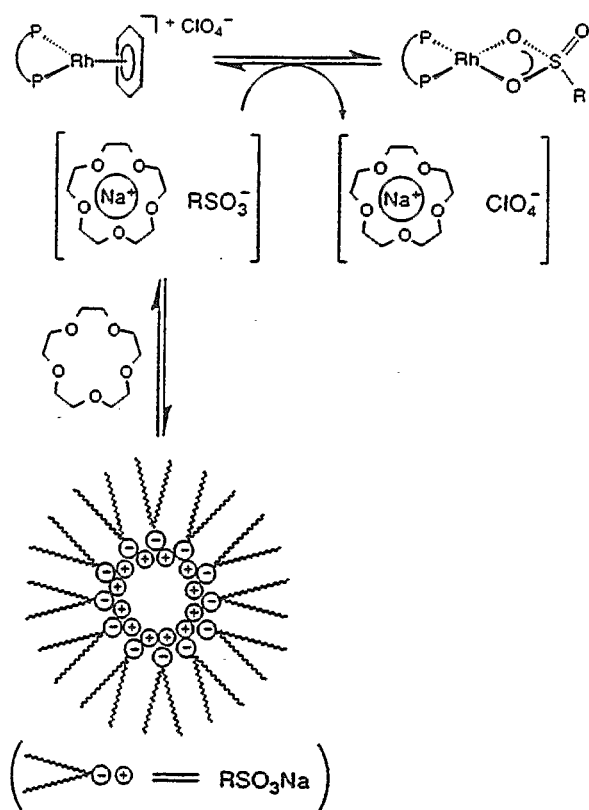
同じ触媒システムをプロキラルなオレフィン化合物の水素添加反応にも用いた。下図にその2例を示す。AOT/15-クラウン-5のエナンチオ選択性への効果は大きく、 α -エチルスチレンの還元としてはこれまで得られなかった高いエナンチン過剰率 63%が得られた。



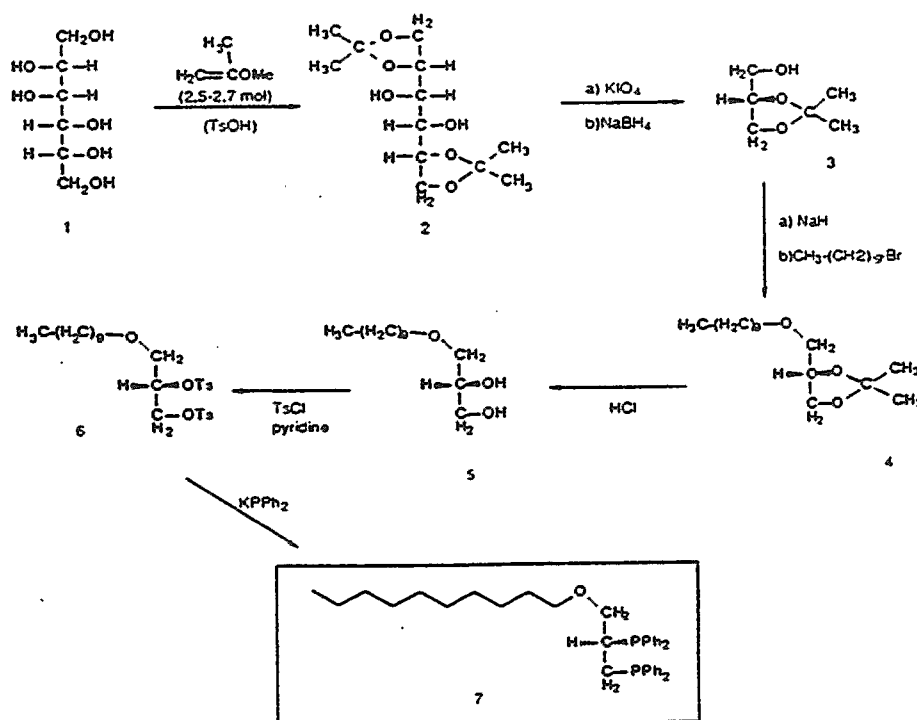
本研究を遂行するにあたって、官能基をもたない炭化水素のエナンチオ過剰率を算出するための新しい手法を開発する必要が生じた。これらの化合物の旋光度測定は不正確なのでオリジナルで簡便な *in situ*³¹P-NMR法を開発した。本方法により、キラルカラムを用いるGC法、HPLC法が適用出来なかった多くの化合物のエナンチオマーの生成比を測定することが可能になり、いくつかのグループの研究にもこの手法が応用された。本法の原理を下図に示す。



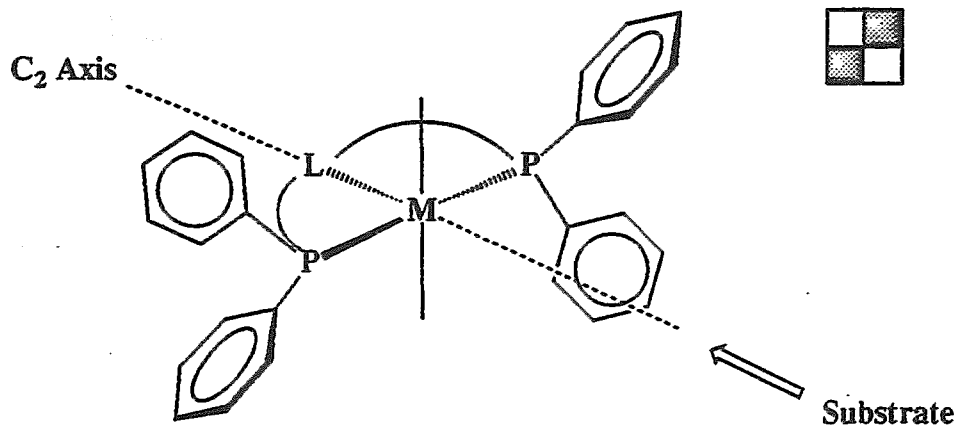
本触媒反応の機構をさらに詳しく研究した。活性種は、スルフォネートとカチオンがキレートして得られる複合体に由来する。スルフォネートとハライドの触媒作用の違いは、活性触媒のプロトン化型と脱プロトン化型との競合関係に依存する。スルフォネートの場合は、下図に見られるようにモノヒドリド活性種の形成を容易にしている。



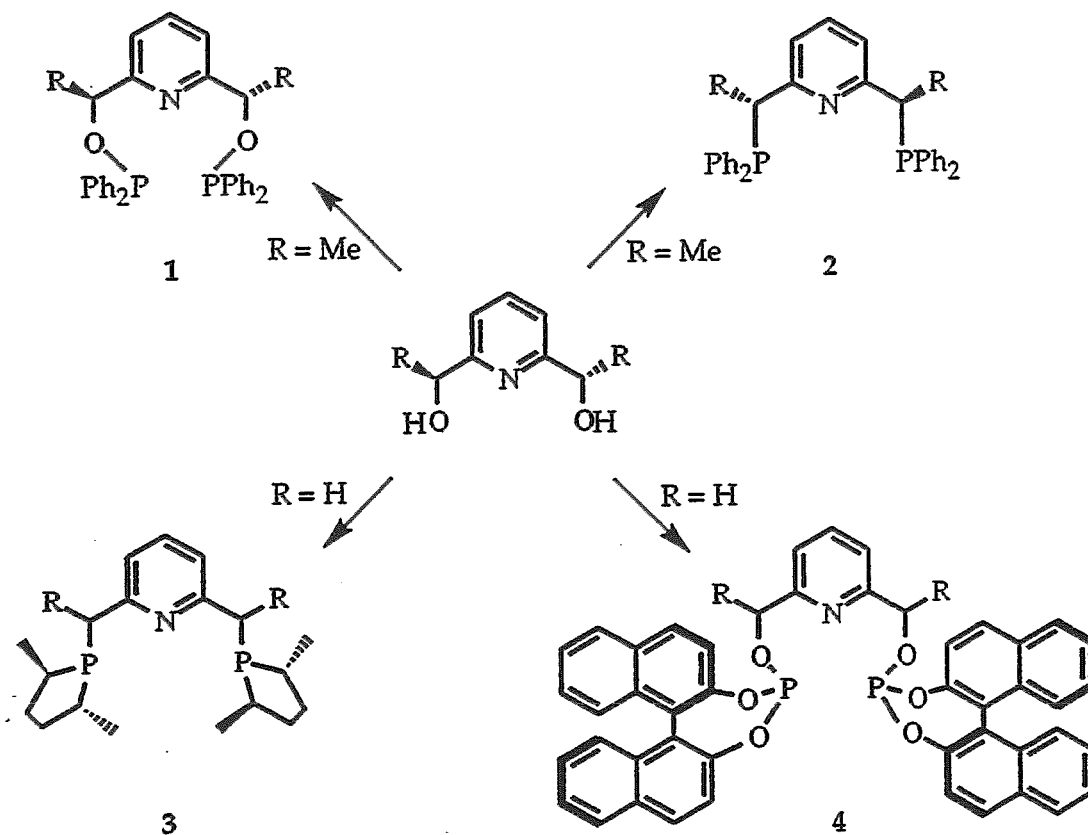
遷移金属触媒をミセルまたは逆ミセル相により確実にとどめるため、触媒機能をもったミセル様構造形成能のあるキラル配位子を合成した。本合成経路を下図に示す。本配位子は Rh(I) に配位すると、ミセルの場で水素添加反応を触媒した。例えば γ -メチルー α -アセタミドシンナメートの水素添加が界面活性剤の存在下、水溶液中で行われたが、キラルな配位子の合成に成功していないので、本反応のエナンチオ選択率を算出するには至らなかった。



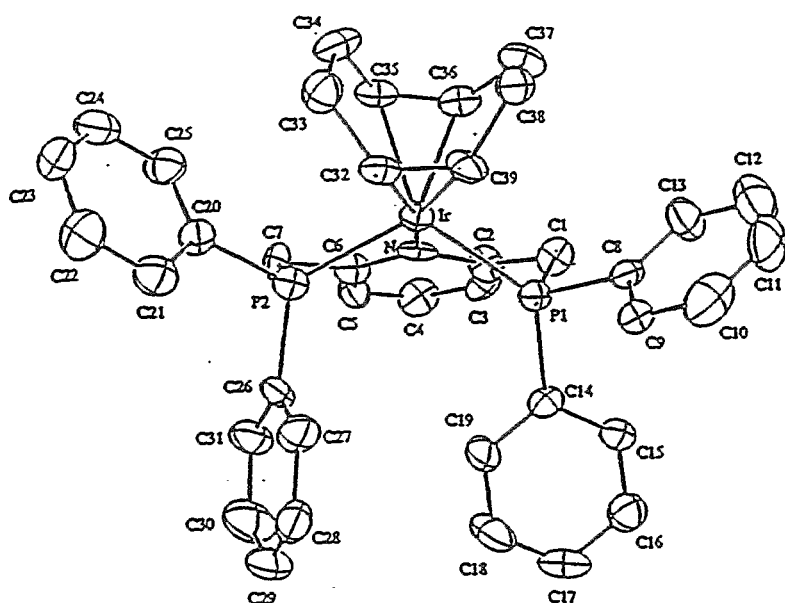
最後の研究テーマとして、 C_2 対称をもつ三配位ジフォスフィン配位子の合成とエナンチオ選択的触媒反応への応用がある。これまで三配位配位子は比較的不溶性な触媒として知られていた。 C_2 対称を用いる本法の原理を下図に示す。八面体配位の遷移状態、あるいは中間体では、二つのリン原子が配位子として trans に配位しているので、 C_2 対称軸に沿った方向からの基質のアプローチが空間的に可能となる。



このタイプの最初の配位子として、2,6-置換ピリジンの基本骨格として選び、それに種々のキラルなフォスフィンをつけた配位子を合成した。その構造を下図に示す。



これらの配位子とRh(I), Ir(I), Pd(II), Ru(II) との錯体が合成され、そのいくつかはX線解析によって構造決定された。例として、 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PNP})]^+$ の構造を以下に示す。



Principales distancias en Å

Ir-P1	2,351(4)
Ir-P2	2,347(4)
Ir-N	2,120(1)
Ir-C32	2,22(1)
Ir-C35	2,18(1)
Ir-C36	2,15(1)
Ir-C39	2,21(1)
Ir-C*A	2,11(1)(*)
Ir-C*B	2,04(1)(*)

これらの錯体の多く、特にRh(I) と Ir(I)は、従来用いられてきたウイルキンソン触媒や二配位ジフォスフィン配位子の触媒よりも、数倍の水素添加反応触媒能を持っている。イミンの不斉水素添加の結果を次の表に示す。

Catalyst	Imine	Imine/M	P _{H₂} (bar)	Yield(%)	Time(h)	r _i (t/Ir/h)	ee(%) ^(a)
{Ir[(R,R)-3](COD)}ClO ₄	5	500	40	87	3	280	40(S)
{Ir(COD)Cl} ₂ /2 ClO ₄ ⁻ /2 (S,S)-3	5	500	40	65	1	520	34(R)
	6 ^b	100	80	100	24	25	8(-)
	7	500	60	6	5	20	26(S)
{Rh[(R,R)-3](NBD)}ClO ₄ ^(c)	5	300	60	0	20	-	-
{Ir(COD)Cl} ₂ /(R,R)-4	5	500	60	5	18	5	-
{Ir(COD)Cl} ₂ /2 ClO ₄ ⁻ /2 (R,R)-4	5	150	60	31	1	85	55(S)
Ir(COD)Cl ₂ /2 ClO ₄ ⁻ /2 (S,S)-4	5	500	80	37	20	120	53(R)
	6	100	50	6	10	10	-
	6 ^b	100	80	88	23	40	7(-)
{Rh[(R,R)-4](NBD)}ClO ₄ ^(c)	5	500	60	9	22	30	41(S)

Standard Conditions: [M] = 1.57 10⁻² mmol; T = 30°C; solvent = THF (10 mL). (a): For ee measurements, see references 7 and 11. (b): T = 50°C. (c): solvent = MeOH/CH₂Cl₂ 9/1 (10 mL).

現在、これらの三配位子をもつ他の遷移金属錯体を用いて、種々の触媒反応、例えば不斉炭素-炭素結合形成の触媒反応、に用いる反応を検討している。

Main Publications and Presentations of Research

A Simple In-situ ^{31}P NMR Method for the Determination of the Enantiomeric Purity of Aromatic Substrates.

J. Buriak and J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1995, 689-690.

Studies on Catalytic Asymmetric Imine Hydrogenation with Reverse micelles: Enhanced Enantioselectivity due to Surfactant Head Group Coordination.

J. M. Buriak and J. A. Osborn, *Organometallics*, 1996, 15, 3161-3169.

Chiral Tridentate C₂ Diphosphine Ligands for Enantioselective Catalysis.

R. Sablong, C. Newton, P. Dierkes and J. A. Osborn, *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 4933-4936.

The Asymmetric Hydrogenation of Imines using Tridentate C₂ Diphosphine Complexes of Iridium(I) and Rhodium(I).

R. Sablong and J. A. Osborn, *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 4937-4940.

Joint Symposia "Supermolecules and Nano-Organised Systems," Fukuoka, December, 1996

The Liversidge Lectures of the Royal Society of Chemistry, April-May, 1996. (A total of eight lectures presented in the U.K.).

Conference on Current Developments in Transition Metal Chemistry, Amsterdam, November, 1995.

5th Koenigstein-Kreuth Conference on Organometallic Chemistry, München, October 1995.

Second European Conference on Metal Mediated and Catalysed Organic Synthesis, Toulouse, France, October, 1994.

Seminar 'Jeunes Chercheurs', Strasbourg, October, 1994. (J. M. Buriak)

International Symposium on Stereoselective Reactions of Metal-Activated Molecules, Würzburg, September, 1994.

9th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Jérusalem, Israël, August 1994.

First European Conference on Metal Mediated and Catalysed Organic Synthesis, Saint Jacques, France, 1993.