



オレフィンの還元の有効なコバルト錯体の同定

首藤義景¹、田中慎二²、北村雅人¹

¹ 名古屋大学大学院創薬科学研究科、² 名古屋大学物質科学国際研究センター

1. 背景と研究目的

当研究室で開発された光学活性ビスアミジン系2座配位子Naph-diPIM-dioxo-iPrのコバルト錯体は、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤に用いる β,β -二置換アクリル酸エステル類の還元を高いエナンチオ選択性で触媒する¹。新しいキラルカルボン酸類の効率的供給法として、今後の展開が高く期待されている。その反応機構に興味もたれるが、その検証に関する報告例はなく、本触媒系における機構解明研究は関連分野の発展に重要な知見を与えるものと期待される。本触媒反応は、 $\text{CoCl}_2(\text{Naph-diPIM-dioxo-iPr})$ (錯体 A) を前駆体として用いる。これまでの検証により、この錯体 A を、THF 中 NaBH_4 と反応することで活性種と推定される紫色錯体を得ることが確認されている。その構造解析が機構解明の第一歩となるが、コバルトの常磁性により核磁気共鳴解析による検証は困難であり、液相中での構造を知る術は限られている。本研究では、XAFS 解析によって、コバルト原子付近の環境を知ることで、触媒活性種構造の推定を目指した。

2. 実験内容

まず、空気中において安定で取り扱い容易な前駆体 A の XAFS 測定を行った。測定条件として、結晶から得られる固体のペレット、反応溶媒であるメタノール、錯体調製に用いる THF の溶液をもちいて、濃度などは最適化した。これらを標準溶液として、目的の錯体の XAFS スペクトルとの比較によってその構造を推定することとした。

3. 結果および考察

錯体 A において、XANES スペクトルにより、原子価が 2 価であると確認された。しかし、いずれも異なるスペクトルを与え、固相および溶媒によって構造が異なることが示唆された。溶媒が配位した 5 配位構造、クロロ基と溶媒が配位子交換したカチオン性構造を想定している。EXAFS スペクトルにおいても、3 つのサンプルいずれにおいても異なるピークを与えており、先の XANES スペクトルと矛盾しない。構造既知である固相でのシグナルは、シミュレーションにより予測されるシグナルと良い一致を示しており、結晶構造を保持している。溶液中における構造は不明でありその決定は今後の課題である。目的とする触媒活性種は空気中不安定であり、溶解性も低いことから、現在解析可能な測定データを得るには至っていない。

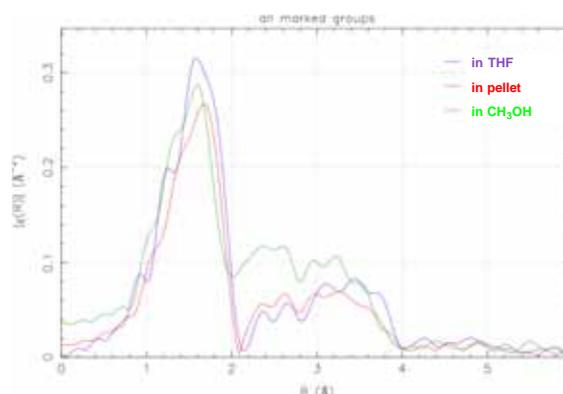


Fig.1 $\text{CoCl}_2(\text{Naph-diPIM-dioxo-iPr})$ の EXAFS スペクトル

4. 参考文献

1. "Asymmetric NaBH_4 1,4-Reduction of C(3)-Disubstituted 2-Propenoates Catalyzed by a Diamidine Cobalt Complex," Shuto, Y.; Yamamura, T.; Tanaka, S.; Yoshimura, M.; Kitamura, M. *ChemCatChem*. **2015**, *7*, 1547–1550.