

京都大学	博士 (工学)	氏名	笹倉 康平
論文題目	Studies on a Series of Transition Metal Complexes Derived from Alkyne-containing Bisphosphine Ligands (アルキン含有ビスホスフィン配位子より得られる遷移金属錯体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、アルキン含有ビスホスフィン配位子と後周期遷移金属との錯形成反応に伴う配位子骨格の変形により得られる有機金属錯体の反応性及び形成機構に関する研究結果をまとめたものであり、序章と本論 5 章からなっている。</p> <p>序論では、配位子と遷移金属との錯形成反応において、配位子骨格内の反応点を起点とした変形により複雑な配位環境を有する有機金属錯体を合成した反応例について述べられている。特に、多彩な反応を実現できる不飽和結合を反応点として利用した錯形成反応に焦点を当て、古典的な手法と近年の発展について概説しており、より複雑な構造を有する有機金属錯体の合成を実現するために、より有用な反応点の利用や錯形成機構に関する深い理解が必要であることを提起している。</p> <p>第 1 章では、イリジウム前駆体とアルキン含有配位子との錯形成反応により、アルキン部位での二量化を伴って金属-金属結合を有する 1,3-ブタジエン-1,4-ジイルイリジウム二核錯体が得られることを明らかにしており、その構造や種々の単原子カチオンとの反応に関する知見が述べられている。X 線結晶構造解析により、用いる単原子カチオンの種類に応じて金属-金属間の結合距離が変化することを新たに見出し、その結合距離が適用するカチオンの種類と密接に関連していることを DFT 計算により明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で述べたアルキン含有配位子とイリジウムおよびロジウムとの錯形成反応を比較し、用いる金属の種類によって 1,3-ブタジエン-1,4-ジイルイリジウム二核錯体とシクロブタジエンロジウム二核錯体が生成する根拠を示すとともに、錯体の生成機構を明らかにしている。それぞれの錯体の生成においては、いずれもアルキン部位が金属中心に配位したピンサー型単核錯体から共通のアルキン架橋二核錯体を經由してメタラサイクル化が進行しており、NMR を用いた反応追跡や NOE 測定により、その鍵中間体の観測と同定に成功している。また、DFT 計算を用いて各反応経路の中間体における電子数の変化をそれぞれ見積もることにより、二つの錯体に至る反応形式の差異を明らかにし、用いる金属原子の d 軌道のエネルギー準位に応じて、異なる環化様式で錯体が生成することが示されている。</p> <p>第 3 章では、支持配位子までのリンカーを伸長したアルキン含有ビスホスフィン</p>			

配位子とロジウム，イリジウムとの錯形成反応に関して述べられている．第1章や第2章で述べたこととは対照的に，いずれの金属を用いた場合にも1,3-ブタジエン-1,4-ジイル二核錯体が生成することを見出し，その反応性や生成機構について調査している．新たに得られた1,3-ブタジエン-1,4-ジイルイリジウム二核錯体は，第1章で述べたイリジウム二核錯体と比較して，その立体配座が異なっていることをX線結晶構造解析により示し，そのトランス効果の差異によりクロリド配位子の置換活性が大きく向上していることを明らかにしている．また，立体配座の差異は金属-金属間相互作用の大きさにも影響しており，第1章で述べた金属カチオン種との反応では，三核錯体が生成しないことを明らかにしている．錯体生成機構については，第2章で述べたこととは対照的に，アルキンが配位した単核錯体を經由しないことを明らかにしている．さらに，一酸化炭素や末端アルキンとの反応を調査し，得られる錯体のX線結晶構造解析にも成功している．

第4章では，アルキン含有ビスホスフィン配位子と白金前駆体との錯形成反応について述べられている．ホスフィン配位子上の隣原子のアルキン部位への求核攻撃により，双性イオン型白金錯体が生成することを見出し，分子軌道計算により負電荷が白金上に局在化し，正電荷が配位子骨格へ広がっていることを明らかにしている．この特異な電荷分布によって，白金原子上における求核性が向上し，ハロゲン化アルキルとの酸化的付加反応が他の二価白金錯体よりも促進されることを化学量論反応を用いて速度論的な見地から明らかにするとともに，中間体白金四価錯体上のハロゲン配位子が解離しやすくなることで，通常の白金錯体では困難なPt(II)とPt(IV)間のレドックスにより進行するクロスカップリング反応を見出している．

第5章では，第4章で述べた二価の白金とアイソローバルなカチオン性第9族金属錯体とアルキン含有ビスホスフィン配位子との錯形成反応について述べられており，中性のロジウムやイリジウム前駆体を用いた場合とは異なる構造のメタラサイクルが生成することが示されている．ロジウムを用いた場合には，二価の白金錯体の場合と同様にホスホインドリウム型の錯体が得られる一方で，イリジウムを用いた場合には五配位中間体を経ることにより，ピリジンやシクロオクタジエンなどの外部反応剤との反応を経て，複雑なメタラサイクルが得られることを明らかにしている．得られた錯体の構造や反応性についても言及しており，触媒反応への応用の可能性を示している．