

京都大学	博士 (工学)	氏名	原 尚史
論文題目	Studies on Rhodium Complexes Bearing X-Type PAIP-Pincer Ligands (X 型 PAIP ピンサー配位子含有ロジウム錯体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>X 型 13 族元素配位子含有遷移金属錯体は、高い σ 電子供与性およびルイス酸性を示す配位子と遷移金属の協働によって、反応基質を活性化および官能基化できる触媒として近年注目されている。すでに、高い σ 電子供与性を有する B (ホウ素) をピンサー配位子骨格に組み込んだ X 型 PBP ピンサー配位子含有遷移金属錯体による触媒反応が報告されている。一方、B よりもさらに電気陽性な Al (アルミニウム) は、B よりも高い σ 電子供与性とルイス酸性を示すものと期待できる。また、B では困難な 5 あるいは 6 配位構造によってより柔軟な配位子となる。以上のように X 型 Al 配位子は、触媒反応に利用するにあたって興味深い特徴を持つが、高い反応性に由来して合成が容易ではないため、X 型 Al 配位子含有遷移金属錯体の報告例は少なく、当該錯体の性質や反応性、触媒活性などは殆ど解明されていなかった。本論文は、X 型 PEP ピンサー配位子含有 Rh (ロジウム) 錯体 (E = B, Al, Ga) の合成、電子的性質、反応性および X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体を用いる触媒的有機合成反応についてまとめたものであり、得られた成果は以下の 5 章から成り立っている。</p> <p>第 1 章は序論であり、有機合成化学における遷移金属触媒反応の重要性、新しい触媒反応開発における新規配位子開発の意義について歴史的背景が論じられたのち、最近報告されるようになった X 型 B 配位子の性質および当該配位子を有する遷移金属錯体の特徴的な反応性、そして X 型 Al 配位子および当該配位子を有する遷移金属錯体に期待される反応性と同錯体に関する世界的な研究状況が述べられ、本研究で得られた成果が要約されるとともに当該分野の研究について総括されている。</p> <p>第 2 章では、X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体の合成と同定、およびその構造と反応性について述べられている。X 型 Al 配位子が高い σ 電子供与性とこれに由来するトランス影響、およびルイス酸性を併せ持つことを実験および計算により示している。さらに、X 型 Al 配位子により電子豊富な Rh 中心に対して、Al に配位したピリジンの 2 位 C-H 結合が選択的に酸化的付加することを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体を触媒としたピリジンの 2 位選択的アルキル化反応について述べられている。本反応が、従来法では容易ではなかった極めて高い 2 位選択性およびモノアルキル化選択性を示すこと、種々のピリジンやジアジン、脂肪族アルケンやビニルアレンなどの反応基質に適用可能であることを明らかにしている。中間体の単離同定や重水素標識実験などの実験と、密度汎関数法 (DFT) による計算によって、詳細な反応機構を提示し、さらに本反応における直鎖/分岐選択性の原因にまで言及している。</p> <p>第 4 章では、X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体を触媒としたピリジンの 2 位選択的シリル化反応について述べられている。本反応が、従来のシリル化反応では容易ではなかった極めて高い 2 位選択性およびモノシリル化選択性を示すこと、種々の置換ピリジンのシリル化に適用できることを明らかにしている。また、同触媒がピラゾールやイミダゾールのサイト選択的 C-H シリル化反応にも有効であり、反応が sp^2 混</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	原 尚史
<p>成窒素原子の α 位選択的に進行することを示している。さらに、反応中間体の単離同定に成功することによって、本反応の触媒サイクルを提案している。</p> <p>第 5 章では、X 型 PBP および X 型 PGaP ピンサー配位子含有 Rh 錯体の合成と同定、および X 型 PEP ピンサー配位子 (E = B, Al, Ga) の電子的性質およびルイス酸性について述べられている。種々の実験および計算により、各 PEP ピンサー配位子の σ 電子供与性は $Al > B > Ga$、トランス影響は $B > Al > Ga$、$E^{\delta+}-Rh^{\delta-}$ 結合の分極のは $Al > Ga > B$、ルイス酸性は $Al > Ga \gg B$ の順にそれぞれ弱くなることを明らかにしている。</p> <p>このように本論文では、X 型 PEP ピンサー配位子含有 Rh 錯体 (E = B, Al, Ga) の合成と性質、および X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体が従来の触媒系では困難であったピリジンの 2 位選択的モノアルキル化反応およびモノシリル化反応を触媒することが述べられている。実験および DFT 計算によって、これらの反応の反応機構を明らかにしている。また、これまでに系統的に比較されていなかった X 型 PEP ピンサー配位子 (E = B, Al, Ga) の電子的性質の違いを明らかにすることで、これらの遷移金属錯体の電子状態と反応性の相関を示し、新しい分子変換を可能にする触媒の設計において有用な知見を示している。</p>			

氏名	原 尚史
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、X型 PEP ピンサー配位子含有 Rh (ロジウム) 錯体 (E = B, Al, Ga) の合成と同定、電子的性質、反応性、および X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体を用いる触媒的有機合成反応についてまとめたものであり、得られた成果は次の 4 点に集約できる。

(1) 新規 X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体を合成に成功した。X 型 Al 配位子の高い σ 電子供与性とトランス影響、およびルイス酸性などの性質を実験および計算により明らかにした。

(2) 当該錯体の Al 中心へのピリジンの配位に続き、ピリジンの 2 位 C-H 結合が Rh 中心に酸化的付加することを見出した。この反応を利用することによって、X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体を触媒としたピリジンの 2 位選択的モノアルキル化反応を達成した。さらに、実験および密度汎関数法 (DFT) による計算によって、本反応の詳細な反応機構と直鎖/分岐選択性の発現理由を明らかにした。

(3) 同錯体が、ピリジンの 2 位選択的モノシリル化反応を触媒することを見出した。また、同錯体がピラゾールやイミダゾールのサイト選択的 C-H シリル化反応にも有効であり、シリル化が sp^2 混成窒素の α 位選択的に進行することを見出した。

(4) X 型 PEP ピンサー配位子含有 Rh 錯体 (E = B, Ga) を合成し、その構造、電子状態、反応性を、X 型 PAIP ピンサー配位子含有 Rh 錯体と実験および計算により比較することで、各配位子の σ 電子供与性、トランス影響、 $E^{\delta+}-Rh^{\delta-}$ 結合の分極、E 中心のルイス酸性の違いを明らかにした。

以上、本論文は、X 型 PEP ピンサー配位子含有 Rh 錯体 (E = B, Al, Ga) の開発、各錯体の電子的性質と反応性、ルイス酸性 Al と電子豊富な Rh を協働的に活用したピリジンの 2 位選択的モノアルキル化反応およびモノシリル化反応の触媒としての同錯体の利用をまとめたものである。現在までにほとんど明らかにされていなかった X 型 Al 配位子の性質や、当該配位子含有 Rh 錯体を用いて初めて可能となる分子変換を実現しており、いくつかの新しい学術的知見を示している。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 2 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。