

学位審査報告書

新制
人
115

(ふりがな) 氏名	たかはし よしのり 高橋 禎憲
学位(専攻分野)	博士(人間・環境学)
学位記番号	人博 第 470 号
学位授与の日付	平成21年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科 相関環境学専攻
<p>(学位論文題目)</p> <p style="text-align: center; margin-top: 100px;">ヒドリドで架橋されたイリジウム二核錯体による有機小分子の活性化に関する研究</p>	
論文調査委員	主査 教授 山口 良平 副査 教授 山本 行男 副査 教授 田村 類 副査 准教授 藤田 健一

(論文内容の要旨)

遷移金属錯体を触媒に用いる有機合成反応が近年数多く開発され、有機合成化学の発展に大きく貢献しているが、そのほとんどは単核金属錯体を活性種として進行するものである。一方、一つの分子内に二つ以上の遷移金属中心を有する多核錯体は、複数の金属の協働作用にもとづく新しい機能性の発現が期待される。本学位申請論文において、申請者は遷移金属としてイリジウムをとりあげ、ヒドリドで架橋された二核錯体を設計・合成するとともに、二つのイリジウムや他の金属との協働作用にもとづいた有機小分子の活性化反応について研究を行った。

第一章は序論であり、多核錯体に特徴的な機能性について過去の研究例や、期待される協働作用と機能の具体例を含めて概説している。さらに、遷移金属ヒドリド錯体、有機小分子の活性化、イリジウム二核錯体に関して、最近の国内外の研究状況を概説している。

第二章においては、ジホスフィンとヒドリドで架橋されたイリジウム二核錯体による C-H 活性化(炭素-水素結合切断)、及び本活性化反応における鍵活性種の観測と捕捉について述べている。ジホスフィンとヒドリドで架橋されたジカチオン性のイリジウム二核錯体によって、本来反応不活性なベンゼン分子中の C-H 結合が活性化されることは、山口、藤田らによって既に報告されている。しかしながら、ジカチオン性錯体は溶解性に乏しいため活性化反応は遅く、基質適用範囲の拡大と反応機構の詳細な解明のためには、より速やかに活性種を発生する新規錯体の合成が必要であった。そこで申請者は、ジホスフィンとヒドリドで架橋された中性の新規イリジウム二核錯体を設計し、その合成を行い、分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。そして、本錯体にメチルトリフラートを作用させることによって、速やかに鍵となる高活性種へと誘導されることを見出した。この高活性種により、ベンゼンの C-H 活性化反応はジカチオン錯体に比べて15倍以上速く進行し、生成物の収率も大幅に向上することが明らかとなった。本反応は、芳香族化合物だけでなくアルケンや分子内メチル基の活性化にも有効であり、基質適用範囲の拡大を達成した。さらに、本反応を温度可変 NMR 分析によって追跡することにより、鍵活性種となる 32 電子構造の $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 中間体を観測し、その単離にも成功している。

第三章においては、ヒドリドで架橋された $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 二核錯体へのヘテロ原子の配位により誘発される C-H 活性化反応について述べている。前章では、イリジウム二核錯体による C-H 活性化反応の鍵活性種が $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 錯体であることを明らかにしたが、この活性種からどのような経路を辿って C-H 活性化反応が進行するのかが明確ではなかった。そこで申請者は、ヒドリドのみで架橋された $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 二核錯

体 $[\text{Cp}^*\text{IrH}]_2$ (Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエニル)を前駆錯体としてとりあげ、配位性ヘテロ元素化合物との反応を検討した。その結果、フェニル基を有するリン化合物及びイオウ化合物との反応においては、一方のイリジウム上でヘテロ原子の配位が、もう一方のイリジウム上でフェニル基のオルト位のC-H活性化が起こることを見出した。また、 α 位にC-H結合を有するリン化合物及びイオウ化合物との反応においては、ヘテロ原子の配位と α 位C-H活性化が起こることを明らかにした。これらの実験事実から、 $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 二核錯体によるC-H活性化反応において、一方のイリジウム中心へのヘテロ原子の配位が金属間の電子移動を誘発して高活性 $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{Ir}^{\text{I}}$ 種を生じ、その Ir^{I} 中心上でC-H結合の酸化的付加が起こるといふ二核錯体に特徴的な協働作用による特異な反応性が発現したと考察している。

第四章においては、ジフェニル-2-ピリジルホスフィン(PPh_2Py)とヒドリドで架橋されたホモ及びヘテロ二核錯体の合成と配位不飽和種 $\text{M}^1(\mu\text{-PPh}_2\text{Py})(\mu\text{-H})_2\text{M}^2$ へのアルキン挿入反応における位置選択性について述べている。遷移金属ヒドリド錯体へのアルキン挿入反応は、多くの触媒反応における重要な素過程の一つであり、単核ヒドリド錯体に関する研究例は多い。これに対し、二核ヒドリド錯体へのアルキン挿入反応に関しては研究例が少なく、とりわけ非対称環境にある二核ヒドリド錯体へのアルキン挿入反応を調査し、位置選択性を明らかにした研究はまったく知られていない。そこで申請者はまず、二核錯体の架橋配位子としてジフェニル-2-ピリジルホスフィンを用いて非対称環境を導入し、イリジウム-イリジウム、イリジウム-ロジウム、イリジウム-ルテニウムの金属を組み合わせた一連の新規二核非対称ヒドリド錯体を合成した。次にこれら一連の錯体と各種アルキンとの反応を行い、挿入反応により生成する新規架橋ビニル錯体を単離し、その構造を明らかにした。アルキン分子の立体的特性と遷移金属の種類によって位置選択性が異なること、そしてヘテロ二核錯体においては架橋ビニル錯体が異性化を起こすことを見出した。また、単核錯体においてはこのようなアルキン挿入反応が起こらないことを確認した。これらの実験事実から、二核ヒドリド錯体へのアルキン挿入反応においては、一方の金属中心上でアルキン分子の捕捉が起こり、活性化されたアルキン分子に対してもう一方の金属中心がヒドロメタル化を起こすといふ、二核錯体の協働作用を明らかにした。さらに、アルキンの性質と各遷移金属の性質を考察して、反応の位置選択性と異性化の挙動を合理的に説明した。

第五章は本研究の結論であり、ヒドリドで架橋されたイリジウム二核錯体による有機小分子の活性化についてまとめている。第二、第三、第四章で明らかにしたC-H活性化反応及びアルキン挿入反応の特徴と、二核錯体が与える反応場を活用してこれらの反応を行うことの利点を述べるとともに、各反応における二核金属の協働作用について総括している。

(論文審査の結果の要旨)

近年の有機金属化学の目覚ましい発展により、数多くの遷移金属錯体が有機合成における触媒等として広く利用されるようになり、化学合成プロセスの効率化、環境負荷の低減、新物質の創製等をもたらしてきた。それにともない遷移金属錯体の化学に対する理解は広さと深さを増し、今もなお発展を続けている。従来、遷移金属錯体の基礎研究あるいは触媒としての応用研究の多くにおいては、錯体分子内に一つの金属中心を有する単核錯体を対象とし、用いる金属に固有な特性と精緻な配位子設計に基づいて、多様な機能発現・制御を達成することが探求されてきた。これに対し、二つ以上の遷移金属中心を有する多核錯体に関しては、金属原子同士の近接効果や基質に対する多中心的活性化等の協働作用により、単核錯体にはない特異な機能性を有することが期待されている。しかしながら、その研究例は未だ少なく、多核錯体の構造と機能に関する基礎的知見を得ることは有機金属化学における重要な課題の一つである。また、資源有効活用の観点から、反応性に乏しい有機小分子を遷移金属錯体分子の配位圏内で活性化し、選択性を制御しつつ別の化合物へ効率的に変換する反応を開発することも重要な課題である。本学位申請論文において、申請者は有機小分子の活性化に対し高活性の期待されるイリジウムに注目し、一連の新規二核錯体を設計・合成するとともに、協働作用にもとづいた有機小分子の活性化反応を明らかにした。その研究成果は以下のようにまとめられる。

1) 申請者は、イリジウム二核錯体による C-H 活性化 (炭素-水素結合切断) の鍵活性種が 32 電子構造の $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ であると提唱されていることに着目し、これを容易に発生できる新しい前駆錯体を設計し合成に成功した。続いて、本錯体を用いて鍵活性種への誘導を行い、 $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 構造の鍵活性種を NMR スペクトル分析により観測するとともに単離にも成功した。C-H 活性化反応の活性種となる $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 錯体を観測・単離した初めての例であり、多核錯体による有機小分子活性化の基礎的知見を得たことは、大きな成果である。さらに、単離した鍵活性種を用いることにより、芳香族化合物及びアルケンの C-H 活性化が温和な条件下で速やかに進行することを明らかにしている。この反応において、過去に知られていた同種の C-H 活性化反応よりも大幅な時間短縮が可能となり、大変興味深い。芳香族化合物の C-H 活性化は、触媒的変換のための最重要な素反応であり、本研究のように温和な条件下で速やかに達成されたことは、有機資源の有効利用の観点からも大きな意義がある。

2) 申請者は、 $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 錯体による C-H 活性化反応をさらに深く追求し、二つのイリジウム間の電子移動過程を含めたメカニズムの詳細な解明に取り組んだ。その結果、 $\text{Ir}^{\text{II}}-\text{Ir}^{\text{II}}$ 構造を有する前駆錯体に対し、2 電子供与体のヘテロ原子配位子を作用させることで、配位にとまらぬ C-H 活性化が起こることを見出した。各種配位子を用いた反応の調査及び得られた新規錯体の単結晶 X 線構造解析から、本反

応は i)二核のうち一方のイリジウム中心にヘテロ原子配位子が配位して 2 電子を供与し、ii)イリジウム間の電子授受により形式電荷の不均化が起こって $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{Ir}^{\text{I}}$ 高活性種が生じ、iii)生じた活性種中の Ir^{I} 中心において C-H 活性化が起こる、という連続過程によって進行していると考察している。本研究のように、有機分子の配位的活性化の素過程に言及し、二核錯体の金属中心間の電子授受にもとづく結合活性化の詳細を解明した研究例は過去にない。また本反応は、二核金属の一方が配位子を捕捉することにより隣接するもう一方の金属の反応活性を増大させ、一般には困難な C-H 活性化が温和な条件で速やかに進行するという、従来知られていない新しい協働作用を明らかにしており、多核金属錯体の化学の発展に大きく貢献する成果といえる。

3) 申請者は、二核錯体中の二つの金属中心を非対称環境におくことで、協働作用における二核金属の機能性の差異がより明確になると考えた。まず、非対称構造を有する二核錯体を設計し、架橋配位子としてジフェニル-2-ピリジルホスフィンを用いることによりイリジウム-イリジウム二核錯体の合成に成功した。さらに、異種二核錯体の合成も検討し、イリジウム-ロジウム、イリジウム-ルテニウム二核錯体を得た。これら一連の新規錯体は、ジフェニル-2-ピリジルホスフィンとヒドリドで架橋された二核錯体の初めての合成例である。続いて、これらの非対称二核錯体とアルキンとの反応を検討し、i)単核ヒドリド錯体ではまったく起こらないアルキン挿入反応が二核ヒドリド錯体では温和な条件で速やかに進行すること、ii)アルキン挿入の位置選択性はアルキンの立体的特性と二核錯体を構成する金属の種類によって制御されることを明らかにした。ヒドリド錯体へのアルキン挿入反応は、工業的に利用されている各種触媒プロセスの鍵素反応のひとつであり、二核錯体を活用することにより高位置選択的に速やかに進行する反応を見出したことは、高機能性触媒設計のための有益な基礎指針として重要である。さらに本反応は、二核金属の一方がアルキン捕捉を、もう一方がヒドロメタル化をそれぞれ機能分担して進行する反応と考えられ、二核錯体の協働作用を明らかにした点においても高く評価できる。

以上のように、本研究で申請者は、ヒドリドで架橋された新規イリジウム二核錯体の分子設計と合成を行い、各種の有機小分子の活性化反応を見出している。さらに、これらの反応において二核錯体に特有の協働作用を明らかにしており、多核錯体及びイリジウム錯体の化学に大きく寄与している。したがって本学位申請論文は、資源の持続的有効利用と有用物質に変換する低環境負荷技術の開発を目指して、有機分子の構造や機能及び金属との相互作用を探索する人間・環境学研究科関連環境学専攻分子・生命環境論講座の趣旨にふさわしい内容であるといえる。

よって、本論文は博士(人間・環境学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年1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た結果、合格と認めた。