

氏名	はな さか ふみ ひろ 花 阪 文 宏
学位(専攻分野)	博 士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 339 号
学位授与の日付	平 成 18 年 5 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
学位論文題目	イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の創製とその構造・触媒機能並び に反応性に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 口 良 平 教 授 山 本 行 男 教 授 田 村 類

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属錯体はその特異な構造や反応性ばかりでなく、近年、環境調和型物質・分子変換を達成するための触媒として大きな関心を集め、世界中で活発な研究が行われている。本学位申請論文において、申請者は有機分子間の水素移動機能を有する錯体として、最近多大な興味を持たれている有機イリジウム錯体に着目して、高い水素移動触媒機能を有する新規錯体を分子設計し、合笈を行うとともに、それらの構造、触媒機能、ならびに反応性について研究を行った。

第1章は序論であり、環境に配慮した持続可能な化学(グリーン・サステイナブル・ケミストリー)を達成する上での環境調和型分子変換の重要性、種々の触媒反応における分子触媒としての遷移金属錯体の役割、含窒素複素環カルベン配位子の金属錯体に及ぼす効果ならびに含窒素複素環カルベン錯体の最近の合成法と分子触媒としての優れた機能、さらに水素移動反応におけるイリジウム含窒素複素環カルベン錯体の分子触媒としての高い可能性について概説している。

第2章においては、新規 Cp* (ペンタメチルシクロペンタジェニル) イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の設計・合成と構造、そしてそれらを用いた1級及び2級アルコール類の Oppenauer 型酸化反応における高い水素移動触媒活性について述べている。Cp* イリジウム錯体が高い水素移動触媒機能を持ち、アルコール類の Oppenauer 型酸化反応において良好な触媒活性を示すことは既に報告されている。そこで、申請者はより活性の高い触媒の開発を目的として、上の触媒反応機構を考察した結果、Cp*に加えて含窒素複素環カルベン配位子を導入した新規イリジウム錯体を設計し、その合成を行った。また、それらの構造についても単結晶 X 線構造解析により明らかにした。創製したこれらの新規 Cp* イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の中で、ジカチオン性錯体 [Cp*Ir(NHC)(MeCN)₂]²⁺ が、従来の Cp* イリジウム錯体に比較して約20倍におよぶ極めて高い触媒活性を示すことを見出した。すなわち、塩基の存在下、アセトンを酸化剤として用いる1級および2級アルコールの Oppenauer 型酸化反応において、触媒活性の目安となる TON (触媒回転数) は最高で6000以上に達した。さらに、反応機構についても検討を加え、含窒素複素環カルベン配位子の効果により、β-水素脱離が加速されることが高い触媒活性の要因であることや、イリジウム-ヒドリド活性種の二量化によって触媒機能が失活することを明らかにした。このように、Cp* イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の創製と、それを用いたアルコール類の低環境負荷型酸化反応触媒系の開発に成功した。

第3章においては、新規 Cp*^N イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の合成とアルコールの Oppenauer 型酸化反応における触媒活性について述べている。第2章では非常に高い水素移動触媒活性を有するジカチオン性イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の創製に成功したことを述べたが、さらに高い触媒活性を発現するイリジウム錯体の開発と必要な試薬の低減を目的として研究を行っている。分子内に塩基性部位を有するイリジウム含窒素複素環カルベン錯体を設計して、その合成を行った。また構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。

創製された Cp*^N イリジウム含窒素複素環カルベン錯体から発生させたジカチオン錯体を用いて Oppenauer 型酸化反応を検討したところ、1級アルコールの酸化反応においては、第2章で述べた錯体よりも高い触媒活性を発現することが明ら

かとなった。また、この触媒反応系では塩基として炭酸カリウムを添加する必要がなく、試薬の低減に寄与することとなった。さらに、反応はほぼ中性条件下で進行するために、酸に敏感なアルコールの酸化反応を行うことにも成功した。

第4章においては、Cp (シクロペンタジニル) 配位子上に塩基性部位を有する新規 Cp^N イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の合成とカルベン配位子上のアルキル基に対する分子内炭素-水素結合活性化反応について述べている。炭素-水素結合の活性化(切断)反応は分子変換における最もホットな課題の一つであり、多くの研究が現在活発に行われている。本申請者は、イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の反応性を探求する過程の中で、配位性の強い塩基(アルコキシドやアミン)で処理することにより、カルベン配位子上のアルキル基の炭素-水素結合を切断する分子内活性化反応を見出した。また、分子内に塩基性部位を有する錯体においては、配位性の弱いトリフラート塩で処理することにより、分子内炭素-水素結合活性化反応が起こることも見出した。さらに、反応機構を詳細に検討して、塩基性配位子が配位した3価のイリジウム錯体を經由して、これらの炭素-水素結合活性化反応が進行することを明らかにした。

第5章は本研究の結論であり、種々の新規イリジウム含窒素複素環カルベン錯体とそれらの合成経路についてまとめるとともに、前述した水素移動触媒反応や炭素-水素結合活性化反応においては、高活性なカチオン性イリジウム(III) 5配位不飽和カルベン錯体が鍵中間体として重要な役割を果たしており、それらの化学的性質の一端を明らかにしたと総括している。

論文審査の結果の要旨

1990年代から、地球的規模の環境汚染や資源の浪費を防ぐ持続可能な物質利用を目指して、いわゆる“グリーン・ケミストリー”あるいは“グリーン・サステイナブル・ケミストリー”という考えが提唱されてきた。現代の有機合成化学においては、環境と調和し、環境負荷の低い物質合成・分子変換法を開発することが最重要課題の一つである。その目的を達成するための方法論として、遷移金属錯体を分子触媒として用いた触媒反応系の構築がある。中でも環境調和型触媒反応として期待が大きいものの一つに水素移動反応を挙げることができる。

水素移動反応とは、有機分子間で水素原子をやり取りする酸化・還元であり、それを用いて種々の分子変換が可能となる。そして、多くの場合、1) 毒性の高い酸化・還元試薬を用いる必要はない、2) 反応を穏やかな条件で行うことができる、3) 有害な廃棄物が少ない、等の環境調和型反応の利点を備えている。従って、高い水素移動能を有する遷移金属錯体触媒を開発することは、環境調和型分子変換の発展に対して大きく寄与する。

本研究科のグループによって、Cp* (ペンタメチルシクロペンタジエニル) イリジウム錯体が有機分子間の水素移動反応において高い触媒活性を示し、ほとんど毒性のないアセトンを受容体(酸化剤)として用いる効果的な Oppenauer 型酸化触媒系を構築できることが、数年前から見出されている。申請者は、さらに高い水素移動触媒活性を示すイリジウム錯体を探求する目的で本研究を行った。その研究成果は以下のようにまとめられる。

1) 本触媒反応の機構を綿密に検討し、反応中間体におけるβ-水素脱離を促進する配位子として、高いシグマ電子供与性を有する含窒素複素環カルベン配位子に着目し、従来研究がほとんど行われていなかった種々の Cp* イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の合成に成功している。さらに、不安定なジカチオン性錯体を単結晶 X 線構造解析により構造を確定しており、最近活発に研究が行われている含窒素複素環カルベン遷移金属錯体の化学に大きく寄与していると評価できる。

2) 創製した Cp* イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の Oppenauer 型酸化反応に対する触媒活性を調査し、塩基存在下で、ジカチオン性錯体の水素移動触媒活性が極めて高いこと、2級アルコールばかりでなく、1級アルコールに対しても高い活性を示し、副生成物もほとんど生じないことを見出している。また、反応機構を詳細に検討して、反応中間体においてβ-水素脱離が速やかに進行していることや二核イリジウムヒドリド錯体が失活種であることを明らかにしており、イリジウム錯体の触媒活性や反応性等を考える上で、非常に興味深い。申請者が創製した Cp* イリジウム含窒素複素環カルベン錯体は Oppenauer 型酸化反応に対して、現在最も活性の高い均一系分子触媒であり、その発見は大きな成果である。

3) 前述したように、今までに最も水素移動触媒活性の高い Cp* イリジウム含窒素カルベン錯体を見出したが、まだ不十分な点がある。すなわち、生成するプロトンを捕捉するために弱塩基を加える必要があること、酸に敏感な基質では分解が起きること、イリジウムヒドリド錯体の二量化によって失活種が生成することである。そこで、申請者はプロトンの分子

内での効果的捕捉と、分子内配位による活性種の安定化を目指して、分子内に配位性の塩基性部位を有するカルベン錯体、すなわち Cp^{*N} イリジウム含窒素複素環カルベン錯体を設計して、その合成を行っている。

創製した Cp^{*N} イリジウム錯体を用いて、Oppenauer 型酸化反応を検討し、予想通り塩基を加えることなく、酸化反応が速やかに進行することを確認した。また、その触媒活性を上述の錯体と比較したところ、2級アルコールに対してはほぼ同程度以上、反応の進行しにくい1級アルコールに対してはかなりの改善を認めている。さらに、酸に敏感な基質においても、分解がほとんど起きないことを明らかにした。このように、さらに高活性・高機能性の分子触媒を創製したことは、高く評価できる。

4) 安定で反応性の低い炭素-水素結合を切断する活性化反応は究極の官能基化反応として、現在多大な注目を集めている。申請者は触媒前駆体となるジハロゲン化イリジウムカルベン錯体を配位性の高い塩基で処理すると、カルベン配位子のアルキル基の分子内炭素-水素結合活性化反応が起こることを見出した。遷移金属カルベン錯体において、分子内炭素-水素結合活性化反応が酸性あるいは中性条件下で起こることは幾つか報告されているが、塩基性条件下で起こった例は本研究が初めてであり、大変興味深い。さらに、反応機構を詳細に調査して、塩基性置換基が配位した3価のイリジウム錯体を經由して、炭素-水素結合活性化反応が起こることを明らかにしたことも高く評価できる。

以上、本研究は高い水素移動触媒活性を有するイリジウム含窒素複素環カルベン錯体の分子設計と合成を行い、それらを用いて効果的な環境調和型酸化触媒系を構築するとともに、イリジウム含窒素複素環カルベン錯体の化学的性質・反応性を明らかにしている。さらに、これらの反応において、高活性なカチオン性イリジウム(III)5配位含窒素複素環カルベン錯体が重要な鍵中間体であることを見出しており、イリジウム錯体の化学に対しても、大きく寄与するものである。したがって、本学位申請論文は有機資源の持続的有効利用と低環境負荷型物質変換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研究する人間・環境学研究科関連環境学専攻分子・生命環境論講座にふさわしい内容を備えたものと言える。

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18年3月8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。