



Title	Synthesis and Reactivity of Late Transition Metal Complexes Bearing Heterochelate Hybrid Ligands
Author(s)	原, 武史
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48821
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 原 武 史

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 2 2 1 2 3 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 20 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

基礎工学研究科物質創成専攻

学 位 論 文 名 Synthesis and Reactivity of Late Transition Metal Complexes Bearing Heterochelate Hybrid Ligands
(ヘテロキレートハイブリッド配位子を有する後周期遷移金属錯体の合成と反応性)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 真島 和志

(副査)
教 授 戸部 義人 教 授 直田 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、触媒化学、錯体化学の分野において、その特徴的なふるまいが注目されているヘテロキレート配位子を有する後周期遷移金属錯体の構造および反応性に関する研究をまとめた論文である。

PN 配位子 (PN= σ -Ph₂PC₆H₄CH₂OCH₂C₅H₄N-2) を有する中性のイリジウム、ロジウム錯体の合成では、PN 配位子の分子内 C-H 結合活性化反応が進行し、対応するヒドリド錯体が得られた。この際、PN 配位子の配位形式はイリジウム錯体では meridonal、ロジウム錯体では facial であり、この違いが配位子交換反応における反応性に影響することを明らかにした。

PN/CH₃ 配位子 (PN/CH₃= σ -Ph₂PC₆H₄CH (CH₃)OCH₂C₅H₄N-2) を有するカチオン性および中性のイリジウム錯体の合成ではそのベンジル位において三置換 C-H 結合活性化反応が進行することを明らかにした。また、PN/CH₃ 配位子を有する白金錯体の合成についても検討を行い、同様に三置換 C-H 結合が活性化されることを明らかにした。

ピリジン環の代わりにオキサゾリン環を導入した PN* 配位子を有するカチオン性のイリジウム錯体の合成においては、配位子のベンジル位においてジアステレオ選択的 C-H 結合活性化が進行し、イリジウム三価錯体得られることを明らかにした。また、同様の中性イリジウム錯体では、カチオン性錯体に比べ、C-H 結合活性化の際にその選択性が向上することを見出した。

ジホスフィン配位子を有するイリジウム錯体とアリルアミン類との反応では、アリルアミンの α 位の C-H 結合が活性化され、二核イリジウム三価ヒドリド錯体得られることを明らかにした。

以上のように、本論文はヘテロキレートな配位子を有するイリジウム、ロジウムおよび白金錯体の hemilabile な挙動、および分子内 C-H 結合活性化反応に関して新たな知見を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

工業化学における遷移金属錯体触媒の開発は重要であり、実用的な研究と同時に基礎的な金属の振る舞いを明らかにする錯体化学の研究が重要である。本学位申請者は、ヘテロキレート配位子を独自に合成し、これを配位子として用いることにより新たな後周期遷移金属錯体を次々に合成するとともに、それらの錯体の分子構造および反応性に関する研究を行った。ヘテロキレート配位子の研究の背景を第1章において概観し、具体的な研究成果として、第2章ではPN配位子 (PN= σ -Ph₂PC₆H₄CH₂OCH₂C₅H₄N-2) を有する中性のイリジウム、ロジウム錯体において、PN配位子の分子内 C-H 結合活性化反応により対応するヒドリド錯体を得られることを明らかにし、イリジウム錯体では meridonal、ロジウム錯体では facial の分子構造を持つ理由が立体的な要因によることを、配位子交換反応を行うことにより明確に示した。第3章において、ベンジル位にメチル基を導入した PN/CH₃ 配位子 (PN/CH₃= σ -Ph₂PC₆H₄CH(CH₃)OCH₂C₅H₄N-2) を新たに合成し、カチオン性および中性のイリジウム錯体を合成しベンジル位の三置換 C-H 結合活性化反応が進行することを明らかにした。この結果は三置換 C-H 結合活性化が金属への酸化的付加反応により進行することを示した初めての例である。引き続き、PN/CH₃ 配位子を有する白金錯体の合成についても検討を行い、同様に三置換 C-H 結合が活性化されることを明らかにした(第6章)。第4章においてピリジン環の代わりにオキサゾリン環を導入した PN* 配位子を合成し、カチオン性のイリジウム錯体を合成することにより、光学活性な PN* 配位子のベンジル位のメチレン基の C-H 結合がジアステレオ選択的に活性化されることを明らかにした。一方、中性イリジウム錯体では、カチオン性錯体に比べ、C-H 結合活性化のジアステレオ選択性が向上することを報告している。

第5章において、ジホスフィン配位子を有するイリジウム錯体を用いることにより、アリルアミンの α 位の C-H 結合が活性化され、イリジウム三価の二核ヒドリド錯体を得られることを明らかにした。

以上のように、本申請者はヘテロキレートな配位子を用いて、分子内 C-H 結合活性化反応が進行することを明らかにするとともに、ロジウム、イリジウム、白金のヒドリド錯体の性質について系統的な研究を行った。これらの成果は、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。