

Title	Studies on C-H Functionalization by Rhodium(III) Complexes Bearing Redox-active Ligands
Author(s)	藤田, 大輝
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76505
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (藤田 大輝)	
論文題名	<p>Studies on C-H Functionalization by Rhodium(III) Complexes Bearing Redox-active Ligands</p> <p>(レドックス活性配位子を有するRh(III)錯体によるC-H官能基化反応に関する研究)</p>
論文内容の要旨	
<p>炭素-水素間結合 (C-H結合) はあらゆる有機化合物に含まれる結合であり、これに官能基を直接導入する反応は効率的な物質変換において重要である。これまでに遷移金属錯体を用いた様々なC-H活性化およびC-H官能基化反応の研究が行われてきたが、遷移金属錯体を用いたC-H官能基化反応はC-H結合の切断の機構の違いに基づいて外圏型機構と内圏型機構の二種類に分類することができる。いずれの機構においても結合の切断および生成のステップで金属中心の酸化還元を伴うため、一般に金属中心の酸化還元特性によって反応機構が決まる。外圏型機構では、段階的な一電子酸化還元過程を経る場合が多く、鉄やコバルトなどの遷移金属が適している。一方、内圏型機構では酸化的付加や還元的脱離のような二電子酸化還元過程を伴う場合が多く、パラジウムやロジウムのような遷移金属が適している。それぞれの機構によって切断されるC-H結合の種類が異なるため、外圏型機構と内圏型機構の両方の反応経路を一つの錯体で行うことができれば多様なC-H結合を官能基化するための触媒となることが期待されるが、それを実現した例は非常に少ない。</p> <p>一部のπ共役系を有する有機分子には電子の授受が可能であるものが知られており、そのような分子を配位子として錯体に組み込むことで金属中心と配位子の両方を酸化還元反応に利用できる。したがって、配位子における電子の授受を利用することで金属中心が本来有していない反応性を錯体に付与できると期待される。しかし、電子の授受が可能な配位子 (レドックス活性配位子) をC-H官能基化反応に利用した研究例は非常に限られていた。</p> <p>本博士論文では、レドックス活性配位子と金属中心のロジウムを組み合わせ、配位子における酸化還元反応を利用することで、外圏型機構によるC(sp³)-Hアミノ化反応(第一章、第三章)と内圏型機構によるC(sp²)-Hヨウ素化反応(第二章)の両方が実現できることを明らかにした。本博士論文は以下の三章から構成される。</p> <p>第一章では、レドックス活性配位子としてアミノフェノラート部位とβ-ジケチミネート部位を組み合わせた平面四座配位子を有するRh(III)錯体が分子間C-Hアミノ化反応の触媒として機能することを見出した。錯体のキャラクタリゼーションとDFT計算による結果から、平面四座配位子におけるπ電子の授受が反応活性種の生成に寄与することが示された。これは、配位子における電子の授受を利用することで外圏型機構の分子間C-Hアミノ化反応を実現した初めての例である。</p> <p>第二章では、第一章で用いたRh(III)錯体が内圏型機構を経てC(sp²)-H結合を切断し、ヨウ素との反応によりC(sp²)-Hヨウ素化反応を可能とすることを見出した。反応後の錯体のキャラクタリゼーションから、ヨウ素との反応で錯体の平面四座配位子が一電子酸化されることが明らかとなった。</p> <p>第三章では、第一章で得られた知見が他の構造のRh(III)錯体においても成り立つことを示すために、レドックス活性配位子としてo-フェニレンジアミンを有するハーフサンドイッチ型Rh(III)錯体を触媒とした分子内C-Hアミノ化反応の検討を行った。その結果、レドックス活性配位子におけるπ電子の有無が触媒活性に大きく影響することが示され、レドックス活性配位子のπ電子が反応活性種の生成に寄与することが示された。</p> <p>以上の成果はレドックス活性配位子における電子の授受を利用することで、C(sp³)-H結合およびC(sp²)-H結合の両方の官能基化反応が可能であることを明らかにし、多様なC-H結合の官能基化を可能とする遷移金属錯体の設計において重要な知見を与えた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (藤 田 大 輝)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	菊地和也
	副 査	教授	中山健一
	副 査	教授	大政健史
	副 査	教授	高井義造
	副 査	教授	渡部平司
	副 査	教授	坂本一之
論文審査の結果の要旨			
<p>本論文で学位申請者は、レドックス活性配位子を有する Rh(III) 錯体を用いた C-H 官能基化反応について述べている。本論文は序論および三つの章から構成されており、序論では、本研究の背景および各章の要約を述べている。</p> <p>第一章で学位申請者は、レドックス活性な平面四座配位子を有する Rh(III) 錯体による外圏型分子間 C(sp³)-H アミノ化反応を見出している。学位申請者は配位子に含まれる電子を利用した反応活性種の生成に着目し、分子間 C(sp³)-H アミノ化反応に展開できることを明らかにしている。また、Rh(III) 錯体と有機アジドとの反応生成物の分光学的手法によるキャラクタリゼーションと量子化学計算から配位子における電子の授受が反応活性種の生成に関与することを明らかにしている。これは配位子における電子の授受を用いて分子間 C(sp³)-H アミノ化反応を実現した初めての例である。</p> <p>第二章では、第一章で用いたのと同じ Rh(III) 錯体を用いて内圏型 C-H 活性化を経た C(sp²)-H ヨウ素化反応が可能であることを見出している。学位申請者は反応後に単離した Rh(III) 錯体のキャラクタリゼーションにより、Rh(III) 錯体の平面四座配位子がヨウ素化反応の前後において 1 電子酸化されることを明らかにしている。</p> <p>第三章では、レドックス活性配位子として <i>o</i>-フェニレンジアミン誘導体を有する Rh(III) 錯体を触媒とする分子内 C(sp³)-H アミノ化反応について検討している。学位申請者は、配位子の酸化状態の異なる三種類の Rh(III) 錯体を用いて分子内 C(sp³)-H アミノ化反応の触媒活性を比較することでレドックス活性配位子に含まれる電子が反応の進行に必要であることを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文はレドックス活性配位子による電子の授受を利用することで、C(sp³)-H 結合および C(sp²)-H 結合の両方の官能基化反応が可能であることを明らかにし、C(sp³)-H 結合および C(sp²)-H 結合の官能基化を可能とする遷移金属錯体の設計において重要な知見を与えるものと期待される。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			