



Title	Syntheses of Si—H σ -Bond-coordinated Rare Earth Metal Complexes and Their Catalytic Performance for Hydrosilylation of Diarylketones and Carbon Dioxide
Author(s)	篠原, 功一
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/88114
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

論文内容の要旨

氏 名 (篠 原 功 一)	
論文題名	Syntheses of Si—H σ -Bond-coordinated Rare Earth Metal Complexes and Their Catalytic Performance for Hydrosilylation of Diarylketones and Carbon Dioxide (Si—H σ -結合が配位した希土類金属錯体の合成とジアリールケトンおよび二酸化炭素のヒドロシリル化反応の触媒機能)
論文内容の要旨	
本博士論文は、ヒドロシランに含まれる Si—H 結合の σ 結合電子対が希土類金属に配位した錯体の合成、および合成した錯体を触媒とするジアリールケトンのヒドロシリル化反応とトリアリールボランを助触媒として用いる二酸化炭素のヒドロシリル化反応を経る <i>N</i>-アルキルアニリン類の <i>N</i>-メチル化反応に関する研究成果をまとめたものである。 有機金属錯体を構成する中心金属と配位子の間の共有結合や配位結合の多くは、中心金属と配位原子の二原子間で二電子を共有することで形成される。一方、σ 結合電子対や π 結合電子対が金属中心に配位し、三原子間で二電子を共有する結合様式も知られている。中でもヒドロシランに含まれる Si—H 結合の σ 結合電子対が金属に配位した錯体は、金属錯体触媒による有機化合物のヒドロシリル化反応の中間体として含まれる重要な化学種である。本学位申請者は、電子不足な希土類金属中心に対し Si—H σ-結合が配位した金属錯体の合成、および配位した Si—H σ-結合とルイス塩基やルイス酸の反応を開始段階とする触媒的なヒドロシリル化反応の開発に取り組んだ。 第一章では、Si—H σ-結合が配位した遷移金属錯体の合成と Si—H σ-結合が示す反応性に関する研究背景をまとめた。前半では、電子豊富な低酸化数の金属中心に配位した Si—H σ-結合の活性化や Si—H σ-結合の酸化的付加反応に対する配位子や金属の影響に関して記載した。また後半では、電子不足な金属中心に配位した Si—H σ-結合が、ルイス塩基やルイス酸との反応によりシリリウムカチオンとヒドリドアニオンを与える反応を概観し、本研究内容との関連について述べた。 第二章では、金属に結合するアミド配位子中の Si—H 結合が配位した希土類金属錯体の合成とジアリールケトンの触媒的ヒドロシリル化反応への応用に関する研究成果について記した。電子求引性のペンタフルオロフェニル基が末端窒素上に結合したジエチレントリアミン配位子を有する希土類金属錯体を合成し、中心金属に配位した Si—H σ-結合の性質に対する希土類金属の影響を明らかにした。また、配位した Si—H σ-結合に対して二当量のベンゾフェノンが挿入した錯体を単離すると共に、ヒドロシリル化反応の反応機構と律速段階を明らかにした。 第三章では、希土類錯体とトリアリールボランを組み合わせた触媒系による二酸化炭素のヒドロシリル化反応を経るアニリン類の <i>N</i>-メチル化反応についてまとめた。トリアリールボランは、希土類金属中心に配位した Si—H σ-結合からヒドリドを引き抜き、ヒドリドトリアリールボレートアニオンを有するランタン錯体を与え、本触媒反応の活性種として作用することを実験的手法、および量子化学計算により明らかにした。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (篠 原 功 一)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	真 島 和 志
	副 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	水 垣 共 雄
	副 査	准 教 授	劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、ヒドロシランのケイ素－水素 σ 結合が希土類金属に配位した錯体の合成、ならびにそれらの錯体を触媒とするジアリールケトンや二酸化炭素のヒドロシリル化反応に関してまとめられている。本研究の独創性は、電子求引性の置換基が結合した配位子を用いることで金属中心の求電子性を高め、その結果、錯体内のケイ素－水素結合と金属中心が強く相互作用した新規な希土類錯体を合成し、さらにケイ素－水素結合がルイス塩基、ルイス酸のいずれとも反応することを利用して、ジアリールケトンと二酸化炭素という異なる基質に対するヒドロシリル化の触媒機能を見出した点にある。

第一章では、金属中心の電子状態に応じて金属中心に配位するケイ素－水素結合が異なる反応性を示す点に着目し、金属中心に対する酸化的付加反応、金属中心に結合するアニオン性配位子とケイ素の間での結合生成とケイ素－水素結合の切断が同時に進行する σ -CAM 反応、ケイ素－水素結合の不均等開裂によりシリリウムカチオンとヒドリドアニオンを与えるルイス塩基やルイス酸との反応に分類し、研究を概観している。

第二章では、電子求引性の置換基が結合した窒素三座配位子を有する希土類金属シリルアミド錯体を合成・単離し、ランタンとセリウムを中心金属とする錯体がジアリールケトンのシリルアミンによるヒドロシリル化反応の優れた触媒となることを見出した。また、希土類金属に配位したケイ素－水素結合にベンゾフェノンが挿入したヒドロシリル化錯体を合成・単離することに成功し、鍵中間体として触媒サイクルに含まれることや、反応速度論解析や種々の対照実験から、詳細な反応機構を明らかにしている。さらに、ヒドロシリル化錯体のアミド基とシリルアミンのアミン交換反応が本触媒反応の律速段階であることを明らかにした点は、高く評価できる。

第三章では、第二章で触媒として用いたランタンシリルアミド錯体とトリアリールボランを組み合わせた触媒系が二酸化炭素のヒドロシリル化反応を経由した *N*-アルキルアニリン類の *N*-メチル化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。ランタン中心に配位したケイ素－水素結合とルイス酸であるボランの反応によるランタンヒドリドボレート錯体の生成が触媒活性種を与える鍵段階であり、ルイス酸性の異なるトリアリールボランを系統的に探索し、フェニル基の3,4,5位にフッ素を有するトリアリールボランが最も高活性を示す要因を、計算化学的手法を用いて解明している点で、非常に優れた研究成果である。

上記にまとめたように、本博士論文は、希土類金属に配位したケイ素－水素結合がルイス塩基であるジアリールケトンおよびルイス酸であるトリアリールボランと反応する新規な希土類金属錯体の合成と触媒的ヒドロシリル化反応への応用に関する成果についてまとめたものであり、錯体化学および触媒化学の分野の発展に貢献する成果である。以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。