

学位論文要旨

Synthesis and Catalytic Applications of the Seven-membered Rings Based Transition Metal Complexes, and Further Developments

(七員環構造に基づいた遷移金属錯体の合成、触媒反応への応用、及びその展開)

広島大学大学院理学研究科化学専攻 石遠

石油をはじめとする天然資源の主な成分はアルカンであるが、多くのポリマーの原料となるのは α -オレフィンである。必要な α -オレフィンを得るためにはアルカンの改質を行わなければならない。そこで、反応の効率化については、特にアルカンの脱水素化触媒に関する研究が多く行われ、ピンサー型イリジウム錯体の高活性を示すことが分かっている。近年、最も多く注目されているピンサー型触媒はフェニルタイプだと考えられる。熱的安定性は、アントラセンタイプよりも弱い、柔軟性は非常に高いため、高活性を達成できる。そこで、アントラセンタイプとフェニルタイプの骨格特徴をある程度溶け合わせることで、熱的安定性と柔軟性をバランス良く持つ構造が得られるのではないかと考え、当研究室では、近年、新たな 7-6-7 員環に基づいた一連のピンサー型金属錯体の合成と触媒反応への応用に成功し、7-6-7 員環型構造の有用性と高い反応活性を示すことが分かっている。本研究では、この 7-6-7 員環型構造に基づいた PCP ピンサー型イリジウムあるいはロジウム錯体を合成し、アルカンとアルコールの脱水素化反応に対して触媒活性を評価し、検証実験および理論計算などの手法により、置換基効果の研究や活性差異の解明などに目指している。

まず、リン原子上の置換基としてイソプロピル基を有するイリジウム錯体を再度合成したうえ、対応するロジウム錯体の合成にも成功した。条件検討でリン原子上にフェニル基を有するイリジウム錯体が初めて単離でき、X 線構造解析により、六配位をとっていることが分かった。金属原子上のリガンド交換実験により、触媒活性種と中間体の安定性を比較することができた。また、対応するカルボニル錯体も数種類を合成し、振動数の測定により金属原子上の電子密度を比較した。異なる置換基が触媒活性への影響を検討するため、リン原子上の置換基、大共役型骨格、そして、リモート電子効果に対して、中心のベンゼン環のパラ位の官能基化実験などを試みた。

二種類のイリジウム触媒を用いて、シクロオクタンのトランスファー脱水素化反応では、フェニル基の方、活性がより長持ちで、いつもより高い最終 TON に至ることが分かった。加熱分解実験により、鎖状のイソプロピル基は熱に非常に弱く、高温での活性中止が分解によるものだと考えられる。系中の水素受容体を減少すると、触媒活性が増大することから、高濃度の水素受容体が触媒活性種を大きく阻害することが明らかになった。シクロオクタンの二つ目の脱水素化反応では、TBE の有無とかかわらず、強い電子求引性を持つフェニル基のイリジウム触媒の方、より高濃度でも、反応が進行しにくく、一つ目の脱水素化反応への高選択性を示している。*n*-オクタンの脱水素化反応では、イソプロピル基のイリジウム触媒は文献のフェニルタイプ触媒よりも高活性を達成した。1-ヘキセンを用いた末端オレフィンの異性化実験では、文献で報告されたように、14e 活性種でもヒドリド種でも、非常に促進することが分かった。活性化エネルギーの理論計算により、立体効果が電子効果よりも重要であり、フェニル基の方が最も小さな熱力学的障害を持つことが分かった。X 線構造解析により、七員環骨格の優れた柔軟性がフェニルタイプと匹敵できる程度であり、触媒サイクルにおいて様々な反応物と配位しやすく、反応に有利だと考えられる。最後に、NBO 計算の結果は、内層 d 軌道のためか、ロジウム原子が C-H 結合もしくは H-H 結合の解離に非常に不利である事を示唆している。

イソプロパノールのトランスファー脱水素化触媒反応では、アルカンの場合に効かないシクロヘキシル基のイリジウム触媒とイソプロピル基のロジウム触媒が高活性を示すことが分かった。水素受容体が触媒活性種への阻害効果も検討し、アクセプターレスの脱水素化触媒反応も行える事が分かった。

また、PNP ピンサー型配位子の合成も試みた。8 段階からなる配位子前駆体の合成ルートを確立することができ、配位子前駆体のパラ位に異なる電子効果を持つ置換基の導入にも成功した。Frustrated Lewis Pair (FLP) の系では、安息香酸のオルト位の直接的なジヨウ素化の達成により、ケトン体までの合成ルートを 4 段階に短縮することを成功した。

まとめると、七員環構造に基づいたピンサー型金属錯体の触媒能が高く、それらの配位子の拡張性と将来性も高いと考えられる。