

学位論文要約

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

Chapter 1. Introduction

ピンサー型触媒は優れた熱安定性と幅広い応用性を持ち、有機金属触媒化学において非常に重要な触媒の一つである。近年、最も多く注目が集まっ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。熱安定性を考えると、フェニルタイプはアントラセンタイプより低い、活性は高い。そして、配位原子上、ベンジルアーム上またはベンゼン環上への置換基の取り付けは、比較的容易なので、活性に関する様々な要因の検討に便利である。一方、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が示されることが知られている。アントラセンタイプの熱的安定性とフェニルタイプの高い骨格柔軟性をある程度受け合わせることで、両方のメリット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ると、当研究室では、近年、新たな7-6-7員環に基づいたSCS、SeCSe及びPCP型ピンサー配位子の開発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反応活性を示すことが明らかになった。しかしながら、触媒反応の効率や生成物の選択性など、改良の余地が残されており、より詳細な研究が必要とされている。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、アルカンあるいはアルコールの脱水素化反応では、それらの触媒活性を評価し、検証実験および理論計算などの手法により活性の違いの解明などに目指している。

Chapter 2. Synthesis and Characterization of the 7-6-7 Ring Based PCP Pincer Iridium Complexes

前任者が合成した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、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を初めて単離でき、X線構造解析により、六配位をとっていることが明らかになった。金属原子上のリガンド交換実験をいろいろ行い、触媒活性種と中間体をNMR実験により精細に観測し、それらの安定性についての知見が得られた。また、対応するカルボニル錯体も数種類を合成し、振動数測定で金属原子上の電子密度を比較することができた。置換基の変更により触媒活性への影響を検討するため、リン原子上の置換基としてアリールタイプあるいはアルキルアリール混合タイプなど数種類の組合せを試し、大共役型骨格を合成するのにさらに多くの二重結合の導入も試みた。そして、リモート電子効果を検討するため、中心のベンゼン環のパラ位のハロゲン化、ニトロ化実験などを行ったが、さらに詳しい検討が必要とされている。

Chapter 3. Synthesis and Characterization of the 7-6-7 Ring Based PCP Pincer Rhodium Complexes

類似の手法により、対応するイソプロピル基を有するロジウムヒドロクロリド錯体とフェニル基の塩橋型錯体の合成と同等に成功した。NMRチューブの中で、触媒活性種の発生と水素による捕捉実験を行い、イリジウムの場合と比べれば、活性種が相対的に安定であり、水素結合あるいは水素-炭素結合の解離に不利だと考えられる。また、カルボニル錯体を合成し、カルボニル基の振動数の実験値と計算値を比較することもできた。

Chapter 4. Investigation of the Catalytic Alkane Dehydrogenation

まず、二種類のイリジウム触媒を用いて、シクロオクタンへのトランスファー脱水素化反応を検討した。改良した公式を用いて、三つの温度下のturnover number (TON)をそれぞれ算出して、フィッティングで活性曲線が得られた。それにより、フェニル基の方、活性がより長持ちで、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非常に弱くて、高温での活性中止が分解によるものだと考えられる。TON(T)の曲線(二つの脱水素化過程に対応)とTON(C)の曲線(一次的

脱水素化過程のみに対応)を比較すると、副反応が発生する時点およびその程度が容易に判断でき、フェニル基の一次的脱水素化反応の選択性が高いことが分かっている。系中の水素受容体を減少すると、触媒活性が大きく増大することから、高濃度の水素受容体が触媒活性種をかなり阻害することが明らかになった。類似の条件下、文献の触媒よりも高活性を示すことから、七員環構造が優れた特性を持つと考えられる。触媒の選択性を検証するため、二次的脱水素化反応も行った。その結果、TBEの有無とかかわらず、フェニル基イリジウム触媒の方、より高濃度でも、二次的脱水素化反応が進行しにくく、一次的脱水素化の高選択性を示している。その理由について、電子求引性のため、活性種のアルケンによる安定化がより大きいので、さらなる脱水素が発生しにくいことを、DFT計算によりも証明できた。*n*-オクタン脱水素化反応では、フェニル基触媒は活性を示さないが、イソプロピル基触媒は文献のフェニルタイプ触媒よりも高活性を達成できる。1-ヘキセンを用いて、末端オレフィンの選択性についても検討したが、文献で報告されたように、14e活性種でもヒドリド種でも、オレフィンの異性を非常に促進することが分かった。理論計算で、シクロヘキシル基、イソプロピル基、そしてフェニル基の立体障害を比較することができた。活性化エネルギーの比較から、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。数種類の配位子と金属錯体のX線構造から、七員環骨格の優れた柔軟性が見出せる。構造を計算で最適化した後、金属原子周りの結合を見ると、最も自由なフェニルタイプの骨格とほぼ同様なねじれ角度を持ち、触媒サイクルにおける配位適応性が良いと考えられる。最後に、イリジウムとロジウム触媒の大きな活性差を釈明するため、NBO計算も行った。二次摂動安定化エネルギーとWiberg結合定数の両方から見ると、軌道サイズのためか、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、酸化付加の中間体も非常に不安定で、生じにくいと考えられ、高い活性化エネルギーが必要とされている。

Chapter 5. Investigation of the Catalytic Isopropanol Dehydrogenation

イソプロパノールを基底物とし、水素アクセプターの存在下、トランスファー脱水素化触媒反応をいろいろ行った。まず、アルカンの場合では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6000当量までに触媒活性種を阻害しないこと、及びイソプロパノールが阻害の原因とならないということも明らかになっている。文献の触媒との比較により、明らかな高活性を持つことが分かっている、アクセプターレスの脱水素化触媒反応も達成した。

Chapter 6. Towards the Synthesis of 7-6-7 Ring Based PNP Pincer Ligands

PNPピンサー型化合物の系では、PCP系の合成ルートと同様に、様々な方法で2,6-ジメチルルチジンのジ臭素化を試みたが、ピリジン環上の電子不足のため、なかなか反応が進まなかった。そこで、最初から考え直し、出発物質を2,6-ジメチル-4-ピロンとし、ヘテロ原子交換反応により、パラ位にヒドロキシ基を有するルチジンが高収率で得られた。電子供与基によりピリジン環が活性化されたため、臭素化やメチル基のエステル化、そして、カップリング反応や環化反応などが容易に進行し、8段階からなる配位子前駆体の合成ルートを確認することに成功した。得られた前駆体はパラ位にハロゲン原子が付いているので、電子供与性あるいは電子求引性の置換基としてフッ素原子及びメトキシ基の導入にも成功したが、将来の調整の余地がまだ多く残されていると考えられる。

Chapter 7. Towards the Synthesis of Seven-membered Ring Fused Frustrated Lewis Pair Compounds

Frustrated Lewis Pair (FLP)の系では、最初の合成ルートを考え直し、安息香酸のオルト位の直接的ヨウ素化を達成し、ケトン体までの合成ルートを4段階に短縮することに成功した。片側の七員環を有する配位子前駆体にハロゲン原子を二つ導入しにくく、ヨウ素-ヨウ素あるいは臭素-ヨウ素のような組合せがいずれも無理なので、トリフラート基を導入してから、リングループへの変換も試したが、さらなる条件検討が必要とされている。

【公表論文】

- 1) Shi, Y.; Takuya, S.; Dohi, C.; Yamada, H.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*(32), 10672-10689.
- 2) Shi, Y.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2013**, *188*(1-3), 116-120.