

主論文の要約

論文題目 **Synthesis and Properties of Transition Metal Complexes Bearing Low Valent Carbon Ligands**

低原子価炭素配位子を有する遷移金属錯体の合成と性質

氏名 吉富 哲志

遷移金属錯体における配位子の役割は、立体的、電子的効果によって中心金属に様々な機能を付与することである。特に、電子供与性配位子からの強い電子供与を受けた中心金属は電子豊富になり、通常不活性な化学結合の切断や特異な結合形成を可能にする。例えば炭素-ハロゲン結合の形成において、パラジウムの高酸化数状態を経ることで還元的脱離による結合形成を有利に進行させることが可能である。これは従来の低酸化数のパラジウムを経る触媒サイクルでは通常困難な反応である。一般に、遷移金属の高酸化数状態を発生及び安定化するためには電子供与性の配位子を用いることが必要不可欠である。しかしながら、高酸化数状態を安定化しうるモノアニオン性2座配位子の還元的脱離が進行するため、その応用はモノアニオン性2座配位子の官能基化に限られている。したがって、遷移金属の高酸化数状態の安定化及び触媒的な応用を目指す上で、中心金属への強固な配位が可能な中性かつ高電子供与性配位子の創製が望まれている。N-ヘテロ環カルベン (NHC) はその有力な候補だが、申請者はNHCの中でも特に強い電子供与能を示すピリジン骨格カルベン種であるピリジリデンに着目した。すなわち、ピリジリデンを電子供与性配位子の部分構造とすることで、これまでにない強い電子供与が可能な配位子の創製が期待できる。本論文はピリジリデン骨格を有する電子供与性2座配位子及び単座配位子の合成ならびに錯形成について論じており、3章より構成されている。

第一章では、2座ピリジリデン配位子の合成及び錯形成について論じている。2,2'-ビピリジルと等電子構造の2座配位子とすることで、2つのピリジリデンからの強い電子供与と5員環メタラサイクルの形成により、非常に電子豊富な金属中心の創製が可能になると考えられる。また、中性かつその強固な配位により配位子自体の還元的脱離が起こりにくいため、高酸化数状態を経る反応に理想的な配位子であるといえる。しかしながら、ピリジリデンは1937年にその存在が確認されているにもかかわらず、現在までにカルベンとして単離された例のない化学種である。一方で、様々な遷移金属との錯形成は報告されているため、ピリジリデンを2座配位子として遷移金属に配位させる新たな手法の開発が求められる。そこで炭素-塩素結合を有する配位子前駆体を合成し、炭素-塩素結合の酸化的付加による単座配位錯体の合成、続く分子内炭

素-水素結合開裂反応により目的とする2座ピリジリデン配位子を有するパラジウム錯体の合成に成功した。さらにX線結晶構造解析により、平面四配位型の2価のパラジウム錯体であることを明らかにした。また同様の手法を用いることでニッケル錯体の合成及びX線結晶構造解析にも成功した。

第二章では、2座ピリジリデン配位子を有する高酸化数状態のパラジウム種の発生について論じている。モノアニオン性2座配位子によって安定化されたパラジウム4価やパラジウム3価は、炭素-ハロゲン結合等の特異な結合形成反応における重要な中間体である。その一方で、中性2座配位子を有する高酸化数状態のパラジウム種はほとんど報告されていない。そこで申請者は、電子供与性に優れた2座ピリジリデン配位子を用いることで高酸化数状態のパラジウムの発生及び安定化が可能であると考えた。はじめに量子化学計算を行った結果、2座ピリジリデン配位子を用いた場合に、これまでに報告されている中性2座配位子よりも高酸化数状態のパラジウムの発生が有利に進行することが示唆された。また、パラジウム2価錯体のX線結晶構造解析により、高酸化数状態のパラジウム種を発生及び安定化しうる2座ピリジリデン配位子の強い電子供与能が示唆された。次に2座ピリジリデン配位子を有するパラジウム錯体に対して酸化剤を作用させることで、パラジウムの高酸化数状態の発生を試みた。その結果、パラジウム4価やパラジウム3価を経由し、2座ピリジリデン配位子の還元的脱離が進行したと考えられる生成物が得られた。以上の結果はサイクリックボルタンメトリー測定によって不可逆な酸化波が観測されたこととも良い一致を示しており、2座ピリジリデン配位子の電子的性質及び高酸化数状態のパラジウム種における挙動に関する知見が得られた。

第三章では、0価二配位炭素化合物であるカルボジピリジリデン配位子の合成及び錯形成について論じている。カルベンのような2価炭素化合物と比較して、0価炭素化合物であるカルボジカルベンは2つの非共有電子対による高い塩基性を示すことが知られており、その電子供与性及び特異な構造は多くの化学者を魅了してきた。特に、2つのNHCによって安定化されたカルボジカルベンはNHCの強い電子供与及び構造多用性により注目されているものの、その報告例が少ないために実験化学的な性質解明はほとんど行われていない。そこで申請者は、新しいカルボジカルベンとしてカルボジピリジリデンを設計した。カルベンとして強い電子供与が可能なピリジリデンを用いることで、中心の0価炭素は非常に電子豊富となり、高電子供与性単座配位子の創製が期待できる。検討の結果、前駆体に対して適切な錯形成手法を用いることで、2-ピリジリデン及び4-ピリジリデン骨格を有するカルボジカルベンの遷移金属錯体の合成に成功した。また、カルボジ(4-ピリジリデン)パラジウム錯体については

X線結晶構造解析を行い、カルボジ(4-ピリジリデン)配位子の大きく屈曲した構造及び強い電子供与を明らかにした。

以上、本申請者は NHC として強い電子供与能を有するピリジリデンに着目し、2座ピリジリデン配位子及び単座カルボジピリジリデン配位子を有する遷移金属錯体の合成を行った。DFT 計算、X線結晶構造解析、サイクリックボルタンメトリーによって得られた結果は、いずれもピリジリデンを部分骨格として有する配位子の高い電子供与性を示唆するものである。本研究によって得られた知見は、高電子供与性の低原子価炭素配位子の設計及び遷移金属の高酸化数状態の安定化を目指す上で非常に重要なものであるといえる。