

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	複数のプロトン応答部位を有するピンサー型錯体の構造修飾と二核化
Title(English)	
著者(和文)	戸田達朗
Author(English)	Tatsuro Toda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10776号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:桑田 繁樹,田中 健,村橋 哲郎,伊藤 繁和,高尾 俊郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10776号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 複数のプロトン応答部位を有するピンサー型錯体の構造修飾と二核化

東京工業大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻 桑田研究室

戸田 達朗

### 【博士論文の要約】

窒素や二酸化炭素など地球上に豊富に存在する不活性小分子を窒素源や炭素源として利用する、温和な条件での分子変換反応の開発はエネルギーや元素資源の有効利用における重要な研究課題である。本論文では、そのような不活性小分子への多プロトン/多電子移動が可能となる構造を構築するため、プロトン応答部位を配列するテンプレートとしてピンサー型錯体を用い、その構造修飾が錯体のプロトン供与能や電子供与能に与える影響を精査した。また、ジホスフィン配位子をリンカーとして用いたプロテックなピンサー型錯体の二核化手法を確立するとともに、形成される多プロトン応答型二核反応場への窒素分子などの小分子の取り込みについて検討した。

第一章では、金属近傍にプロトン応答部位を有する錯体の性質や反応性について概説した。また、プロトン応答部位を集積可能なテンプレートとして、三座配位のピンサー型錯体について、代表的な報告例をまとめた。特に、一連のプロトン応答型錯体のうち、金属β位に NH 基をもつ錯体で反応基質に対するプロトン共役電子移動が起こることを述べた。プロトン共役電子移動は金属酵素による高効率分子変換における鍵過程と考えられており、その利用例ならびに金属酵素における多核構造の重要性について記述した。さらに、金属錯体を用いた窒素分子の変換反応について、これまでの報告例をまとめるとともに、本研究の目的と意義を述べた。

第二章では、二つの異なるプロトン応答部位をもつ錯体やキレート環の環員数を非対称化した錯体を合成し、それらの性質や反応性について述べた。酸性度と電子供与性が異なるプロトン応答部位としてプロテックな N-ヘテロ環状カルベン(NHC)部位とピラゾール部位をあわせもつ五員環キレート型 NHC-ピラゾール錯体と一当量の塩基との反応では、ピラゾール部位が選択的に脱プロトン化を受けることを、<sup>15</sup>N ラベル実験によって明らかにした。この結果は、ピラゾールの方がプロテック NHC と比べて NH プロトンの酸性度が高いことを示している。また、NHC-ピラゾール錯体の酸化電位や、一酸化炭素との反応によって合成したカルボニル錯体の CO 伸縮振動波数を、類似の対称なビス(ピラゾール)錯体と比較し、ピラゾールと比べてプロテック NHC の方が電子供与性が大きいことを明らかにした。さらに、キレート環の環員数の変化が錯体の反応性に与える影響を調べるため、NHC 側にメチレン鎖を導入した六員環キレート型 NHC-ピラゾール錯体について、二段階脱プロトン化して生じる配位不飽和種と水素との反応を行うと、水素が不均等開裂してヒドリド錯体が得られた。一方、五員環キレート型 NHC-ピラゾール錯体と水素を同様の条件で反応させても、対応するヒドリド錯体は得られなかった。これらの結果は、キレート環の拡

張によって分子状水素の脱プロトン化が有利になったことを示している。

第三章では、ピンサー配位子の中央部位に電子供与性の大きな骨格を導入し、ピンサー配位子の構造と中心金属の電子密度や逆供与能の相関について評価を行った。フェニル基を導入した NCN ピンサー型カルボニル錯体の CO 伸縮振動波数は、ピリジン部位をもつ NNN ピンサー型錯体と比べて大幅に低波数シフトし、フェニル基の導入によって逆供与能が顕著に向上した。一方で、フェニル基と同様に電子供与性の大きな NHC 骨格を導入したカルボニル錯体の CO 伸縮振動波数はピリジン錯体と比べて高波数側に観測された。理論計算を用いた考察の結果、NHC 錯体では六員環キレート構造に起因するピンサー配位子のねじれによってカルボニル配位子への逆供与が抑制されていることが明らかとなった。六員環キレート構造を有するものの、広がった共役系をもつためにピンサー配位子の平面性が保たれたビス(ピラゾリルイミノ)イソインドリン錯体では、そのような逆供与能の低下を抑制することができた。以上の結果は、錯体の  $\pi$  逆供与能の向上には、導入する配位子の電子的性質だけでなく、金属と配位子の相対的な位置関係も精密制御する必要があることを示している。

第四章では、多プロトン応答型二核反応場の簡便な構築法を確立するため、ジホスフィン配位子をリンカーとして用いたプロテックなピンサー型錯体の二核化を行った。置換活性なシクロオクタジエン配位子をもつ NCN ピンサー型錯体と 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンとの反応では、二つのピンサーフラグメントが二分子のジホスフィン配位子によって架橋された二核錯体が得られた。また、この二核錯体は窒素と反応して、窒素架橋二核錯体を与えた。さらに、窒素錯体と二硫化炭素との配位子交換によって得られる二硫化炭素錯体の結晶構造は、二硫化炭素配位子の二つの硫黄原子とピラゾール NH 基との間で水素結合を形成していた。このような水素結合ネットワーク形成による安定化は、二つのプロテックなピンサーフラグメントを同一平面上に固定した結果生じたものであり、窒素分子の還元の際に想定されるジアゼンなどの不安定中間体の安定化に有利に働くことを裏付ける結果である。

以上のように、本論文では、分子内に複数のプロトン応答部位を有するピンサー型錯体について、プロトン応答部位やピンサー配位子の中央部位など、ピンサー配位子の構造を部分的に変化させた錯体を種々合成し、そのような構造修飾が錯体のプロトン供与能、電子供与能ならびに反応性に与える影響を合理的に説明した。さらに、剛直なジホスフィン配位子を用いたプロテックなピンサー型錯体の二核化による多プロトン応答型二核反応場の構築手法を確立するとともに、形成される二核反応場への窒素分子や二硫化炭素の取り込みを実現した。これらの結果は、金属酵素の機能モデルとなりうるプロトン応答部位を有する金属錯体を用いて、多プロトン多電子移動を伴う窒素や二酸化炭素の還元的変換を実現する上で重要な知見であり、今後の錯体分子設計の指針となるものである。