

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	低原子価13族金属含有ピンサー型イリジウム錯体の合成と反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	斉藤成将
Author(English)	Saito Narumasa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11214号, 授与年月日:2019年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,後藤 敬,川口 博之,大森 建
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11214号, Conferred date:2019/6/30, 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

要約

1価13族金属化合物(以下13族メタリレン)は、非共有電子対からの σ 供与と空のp軌道への π 逆供与を通して遷移金属に配位できることから、有機分子とは異なる電子状態や立体環境を作りだせる新しい配位子として魅力的である。しかし、13族メタリレンは不安定な化学種であり、嵩高い置換基による安定化が必須であるといった合成上の制約が多い。そのため、13族メタリレンを配位子とした遷移金属錯体の反応性、特に触媒反応への利用に関する研究例は限られていた。

本研究ではまず、ビス(ホスフィノ)テルピリジン誘導体を配位子を用いることで、各種の13族メタリレン含有ピンサー型の3価イリジウム錯体を初めて合成することに成功し、それら錯体を用いて13族メタリレン配位子の違いによる錯体の構造や、イリジウムに及ぼす電子状態の影響について比較を行った。

次に、ガリレン含有ピンサー型3価イリジウム錯体に関して、イリジウム中心を1価へと還元することにも成功した。本錯体は1価ガリレン配位子の他、3価である塩化ガリウム(III)もイリジウム上に有していることがX線結晶構造解析より明らかとなった。さらに反応性について種々検討した結果、一酸化炭素雰囲気下に付すことで一酸化炭素が配位したイリジウム錯体が生成すること、またフェニルシランを作用させることでSi-H結合活性化が進行し、ジヒドリド(シリル)イリジウム錯体が生成することを見出した。これら変換反応において塩化ガリウム(III)はイリジウム上に配位したままであり、塩化ガリウム(III)がイリジウムに強固に結合していることが明らかとなった。これは、ガリレン配位子からの強力な電子供与によりイリジウムが電子豊富となっているためと考えられ、本錯体の特徴を表すものとして大変興味深い。

最後に、13族メタリレン含有ピンサー型イリジウム錯体の触媒反応への利用を目指し種々検討を行った。その結果、本錯体が二酸化炭素のヒドロシリル化反応に活性を示すことを明らかとした。そして興味深いことに、その活性が13族メタリレン配位子の種類により大きく変化することを見いだした。これらの結果は13族メタリレン配位子が触媒反応に利用できること、さらにイリジウム錯体の反応性を13族金属の選択により制御できることを明らかにしたものであり、金属配位子を持つ遷移金属錯体の触媒反応への利用という新しい化学の発展に繋がるものとして意義深い。