

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Reactivity of PSP-Pincer Rhodium Complexes: Z-Selective Hydroboration of Terminal Alkynes and Photoinduced C–H Bond Activation of Arenes
著者(和文)	LYUYanzong
Author(English)	Yanzong Lyu
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11701号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,後藤 敬,豊田 真司,大森 建
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11701号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	LYU Yanzong		
論文審査 審査員	主査	氏 名	職 名	審査員	氏 名	職 名
		岩澤 伸治	教授		大森 建	准教授
	審査員	鷹谷 絢	准教授			
		後藤 敬	教授			
		豊田 真司	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Reactivity of PSP-Pincer Rhodium Complexes: *Z*-Selective Hydroboration of Terminal Alkynes and Photoinduced C-H Bond Activation of Arenes」と題し、Introduction, two Chapters, and Conclusion から構成されている。

3 座のキレート型配位子であるピンサー型配位子を持つ金属錯体は、一般に熱的安定性が高いこと、および配位部位の選択により多様な電子的、立体的性質を金属錯体に付与できることから多くの研究者の注目を集めてきた。中でも Xantphos に代表される POP-ピンサー型配位子を持つ遷移金属錯体は、酸素原子が容易に金属から解離する性質を持つことを利用して、さまざまな特徴的な触媒反応が開発されてきている。一方、中心元素として硫黄原子を持つ PSP-ピンサー型配位子は、硫黄化合物が強く金属に配位する性質を持つが、これら配位子を利用した触媒反応開発は比較的限られていた。

「Introduction」ではこのような研究背景について概説するとともに、Xantphos の中心元素を硫黄原子に代えた Thioxantphos 配位子を持つ金属錯体を用いた触媒反応開発を行う意義について述べている。

「Chapter 1. Hydroboration」では、まず、Thioxantphos 配位子を持つロジウム錯体を触媒とする、末端アルキン類の *Z*-選択的なヒドロホウ素化反応を開発した結果について述べている。用いるロジウム前駆体、配位子のリン原子上の置換基、反応溶媒などについてさまざまな検討を行った結果、Rh(nbd)₂BF₄ とリン原子上にイソプロピル基の置換した Thioxantphos から生成したロジウム錯体を触媒とし、等モル量の末端アルキンとピナコールボランをトルエン溶媒中 30 °C で反応させることで収率よく、かつ *Z*-選択的にアルケニルボロン酸エステルが得られることを見出している。この反応はさまざまな官能基を持つ末端アルキンに適用でき、カルボニル基を有する末端アルキンを基質として反応を行うと、アルキン選択的にヒドロホウ素化反応を行うことができる。本反応はこれまでに唯一報告されているロジウム触媒を用いる *Z*-選択的なヒドロホウ素化反応と比べ、過剰のアルキンやアミン添加剤を必要とせず、また基質適用範囲が広いことから、有用性が高い。

続いて本反応の反応機構に関して知見を得ることを目的に各種の検討を行なっている。まず、ロジウム-ボラン錯体の X 線結晶構造解析に成功し、次いで触媒反応系中を直接 NMR で観測することで、これが反応系中に resting state として存在していることを明らかにしている。また、アルキン末端水素を重水素とした基質を用いて反応を行うことで、本反応がビニリデンロジウム錯体中間体を活性種として反応が進行していること、そしてこの重水素化した基質を用いて同位体効果を調べ、ビニリデン錯体生成段階は律速ではないことを示唆する結果を得ている。これらの結果に基づき、本反応において硫黄原子の高い電子供与能によりビニリデン錯体の生成が促進され、その立体的な制約により *Z*-選択的なヒドロホウ素化が進行するという反応機構を提唱している。

「Chapter 2. C-H bond activation」では、この Thioxantphos 配位子を持つロジウム錯体を用いて C-H 結合活性化反応について検討を行なった結果について述べている。まず Thioxantphos 配位子を持つ各種のロジウム錯体を合成・単離し、単結晶 X 線構造解析を行うことで、対応する Xantphos 配位子を持つ錯体と構造の比較を行い、硫黄原子の高い電子供与能によるトランス位の配位子とロジウム間の結合長の伸長を明らかにしている。続いてその C-H 結合活性化能について比較検討を行ない、Thioxantphos を配位子として持つロジウム(I)ヒドリド錯体を用いてベンゼン中で反応を行うと、Xantphos 錯体とは異なり、熱的には反応が進行しないが、425 nm あるいは 365 nm の光照射を行うと室温で速やかに C-H 結合活性化反応が進行し、フェニルロジウム種が生成することを見出した。また、各種置換ベンゼンについても検討を行い、*m* 位および *p* 位で C-H 結合活性化反応が進行したアリールロジウム種が得られることも確認している。さらに本反応の反応経路について理論化学計算に基づいて考察を行い、熱的条件では硫黄原子のロジウムへの強い配位能のため基質であるベンゼンのロジウム

への配位が起こりにくいのに対し、光照射により生成する三重項励起状態において硫黄原子の解離が起こり、基質であるベンゼンのロジウムへの配位が容易に起こるようになること、そしてその後の C-H 結合活性化段階においては再度硫黄原子がロジウムに配位し、ロジウム中心の電子密度を高めているため反応が室温でも進行するようになることを示唆する結果を得ている。最後にこれらの知見を基に C-H 結合のホウ素化反応について検討を行い、収率よく触媒反応が進行することを見出している。

「Conclusion」では、本研究の知見をまとめるとともに、その意義について述べている。

以上、本博士論文研究では、Thioxantphos 配位子を持つロジウム錯体の合成とその触媒反応への利用について検討を行い、その特徴的な性質を利用して有機合成反応に新たな可能性を示したものとして意義深いものである。以上の成果は有機合成化学、及び有機金属化学に関連する研究分野において重要な知見であり、理学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。