

論文内容の要旨

博士論文題目 共役系長鎖不飽和炭化水素配位子を有する
パラジウム及び白金錯体の合成と性質

氏名 高橋 良彰

【背景】二重・三重結合が多様に組み合わせさせた共役系長鎖炭化水素化合物の研究、いわゆるカーボンリッチケミストリーが、生理活性天然物や、有機材料開発において注目を浴びている。これらは共役系長鎖化合物と遷移金属を複合させることにより新たな電子構造体が創出され、有機合成反応において重要な基幹反応である炭素-炭素結合、炭素-ヘテロ元素結合形成をはじめとする金属触媒反応や、あるいは有機金属材料の開発に新たな展開をもたらすと期待される。しかしながらこれまでの報告ではビニル、アセチレン、アリル、プロパルギル、ブタジエニルのようなC2-C4配位子を有する金属錯体が主であり、共役系長鎖炭化水素配位子を有する金属錯体に関する研究例は不足している。

【目的】本研究では、C5配位子としてペンタジエニル、C7配位子であるヘプタトリエニル、金属として触媒反応で広く利用されているパラジウム及びその同族元素である白金を用いて新規金属錯体の合成を検討した。合成した各錯体の構造や反応性について調べ、金属上の共役系長鎖炭化水素配位子の配位形態、活性状態について知見を得ることが目的である。

【結果】共役系長鎖不飽和配位子を有するパラジウム及び白金錯体について、配位子の骨格変換を伴って生成する η^1 型単核錯体や η^3 型単核錯体、金属-金属結合を有する $\mu-\eta^3$ 型二核錯体、そして金属-金属結合を有さない η^3, η^1 型二核錯体など種々の配位形態が見出された。共役系不飽和炭化水素配位子を有する η^1 型単核パラジウム錯体において、パラジウムが不飽和配位子上を移動することが初めて観測された。また、 $\mu-\eta^3$ 型二核パラジウム錯体においてはパラジウム-パラジウム結合を保ったまま配位子上を移動していることも明らかとなった。

合成したパラジウム単核・二核錯体をそれぞれHClと反応させたところ、反応位置や反応プロトン数の異なる有機物が得られた。またパラジウム錯体についてはトランスメタル化による炭素-炭素結合形成反応の検討も行い、触媒量のパラジウムを添加することで目的のアレニル型化物を得ることができた。

【結論】共役系長鎖不飽和炭化水素配位子がパラジウムや白金に対して示す様々な配位様式を明らかにするとともに、パラジウム錯体においては金属が共役系不飽和炭化水素配位子上を移動することによりポリイン体からクムレン体を発生させることに成功した。また合成した錯体は単核・二核構造の相違により異なる反応性を示すことわかり、今回検討を行った異性化反応の一部は触媒的なC-C結合形成反応へ応用可能であることも明らかとなった。

(論文審査結果の要旨)

ナノサイズ化合物が注目されるに伴い、二重結合や三重結合が多様に組み合わせられた共役系長鎖化合物が種々合成されており、それらは薬理活性物質の合成や機能性材料(導電性材料、発光材料や液晶など)への応用が期待されている。さらに、共役系長鎖化合物と遷移金属を複合させることで新たな電子構造体が創出され、有機合成反応において重要な基幹反応である炭素-炭素結合、炭素-ヘテロ元素結合形成反応をはじめとする触媒反応や、あるいは有機金属材料開発に新たな展開をもたらすと期待される。

本論文では C3 配位子であるプロパルギルから、さらにアセチレン鎖が1段階伸張した C5 配位子であるペンタジニル ($C\equiv C-C\equiv C-C$)、2段階伸張した C7 配位子であるヘプタトリニル ($C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C$) 配位子を有するパラジウム及び白金錯体を研究対象とし、異性化を含めた共役系炭化水素上での遷移金属のダイナミクスを明らかにしている。

その結果、共役系長鎖不飽和配位子を有するパラジウム及び白金錯体の合成を行い、配位子の骨格変換を伴って生成する η^1 型単核錯体や η^3 型単核錯体、金属-金属結合を有する $\mu-\eta^3$ 型二核錯体、そして金属-金属結合を有さない η^3, η^1 型二核錯体など種々の配位形態が見出された。また、共役系不飽和炭化水素配位子を有する η^1 型単核パラジウム錯体においては、パラジウムが不飽和配位子上で結合交替を繰り返しつつ移動し、クムレン型錯体を生成するという現象を初めて観測した。 $\mu-\eta^3$ 型二核パラジウム錯体においてはパラジウム-パラジウム結合を保ったまま配位子上を移動し、クムレン型錯体へ変換されることも見出している。この検討において二核パラジウム錯体では、 η^1 単核パラジウム錯体に比べ安定であることも明らかにされた。

合成したパラジウム単核・二核錯体の求電子剤 (HCl) との反応では、反応位置や反応プロトン数の異なる有機化合物が得られている。錯体合成に用いたペンタジニル、トリニルクロライドのみでは無反応であることから、求電子剤との反応には金属による活性化が重要であるとの知見が得られた。また、単核・二核錯体における反応性の相違は、各反応を触媒反応における均一系触媒、不均一系固体触媒反応のモデルとみなすことができる。さらに、これらに知見をもとに触媒反応へ展開し、アレニル型の不飽和有機化合物の合成に成功している。

以上、本論文では共役系長鎖不飽和炭化水素配位子を有するパラジウム及び白金錯体を合成し、それらの配位形態を調べるとともに、反応性について明らかにした。本研究で示された結果は、有機合成から有機金属材料開発まで、広い分野に知見を与えるものであり、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。