



Title	新規高原子価Cp金属錯体の創生とC-H官能基化反応への応用 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	富田, 永希
Citation	北海道大学. 博士(薬科学) 甲第15786号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/92507">http://hdl.handle.net/2115/92507</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Eiki_Tomita_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(薬科学) 氏名 富田 永 希

審査担当者	主査	准教授	吉野 達彦
	副査	教授	佐藤 美洋
	副査	准教授	大西 英博
	副査	客員教授	松永 茂樹

## 学位論文題名

新規高原子価 Cp 金属錯体の創生と C-H 官能基化反応への応用

博士學位論文審査等の結果について(報告)

触媒的な C-H 官能基化反応は、通常不活性な C-H 結合を直接官能基化することが可能であり、反応工程数の削減や化学量論量の廃棄物の排出を防ぐことができるため、従来のクロスカップリング反応などと比較して、アトムエコノミーやステップエコノミーに優れた環境調和型な反応である。このような反応を触媒する金属錯体として、Cp 型配位子を支持配位子として有し、高原子価の Co, Rh, Ir 等の第 9 族遷移金属を中心金属として有する CpM(III)錯体が汎用されてきた。これらの錯体の Cp 型配位子としては、ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子、通称 Cp\*配位子が最もよく用いられている。一方、Cp 配位子に立体的・電子的な修飾をほどこした修飾 CpM(III)錯体は、Cp\*錯体とは異なる特徴的な反応性や選択性が発現することが知られているが、そのような錯体の合成及び C-H 官能基化反応への適用例は、錯体の合成が比較的容易な Rh 錯体に限定的であり、開拓の余地を残していた。

本論文では、Rh と同族の金属であり、Rh と相補的な反応性を示すことが知られている Ir に着目し、Ir に修飾 Cp 配位子を導入した新規修飾 CpIr(III)錯体の創生と、その錯体独自の反応性を調査した。さらに、C-H 官能基化やアレーンの活性化反応などの触媒として用いられてきた Cp\*M(III)錯体の中心金属は、第 9 族遷移金属に限定的であったため、新たな金属の適用による、電子的・構造的な違いに起因する独自の反応性を有する錯体の開拓を目指し、中心金属として第 7 族遷移金属である Re を導入した新規 Cp\*Re(III)錯体の合成と反応性の調査も実施した。

Cp<sup>A</sup>配位子はアミド基や、2つのアリール基、エーテル部位を有しており、Cp\*配位子と比較して立体的に大きく異なる環境を有している。また、アミドやエーテル部位の誘起効果によって、金属中心は Cp\*錯体よりも電子不足になっていることが推測される。本論文では、Cp<sup>A</sup>配位子を Ir へと導入した新規 Cp<sup>A</sup>Ir(III)錯体の合成に成功し、従来の Cp\*Ir(III)錯体と異なる反応性を発現させることに成功した。具体的には、N,N-ジアルキルベンズアミドとビアリールアルキンの酸化的カップリング反応において、4回の C-H 活性化を経て、アントラセン誘導体を高収率で与えることを明らかとした。コントロール実験の結果、既存の Cp\*Ir(III)錯体を用いた場合では、目的のアントラセン誘導体がほとんど得られなかったことから、本反応系において、Cp<sup>A</sup>Ir(III)錯体が特異に高い触媒活性を有することを明らかとした。

次に、より電子的な性質の異なる、高度に電子不足な Ir 錯体の合成に取り組んだ。具体的には、2つのエステル基が Cp 環に直接結合し、高い電子不足性を有している Cp<sup>E</sup>Ir(III)錯体を標的として設定し、高い Lewis 酸性や求電子性を有する新規錯体の創出に成功した。Cp<sup>E</sup>Ir(III)錯体を用いることで、従来の触媒では困難な、弱い配向基であるエーテルを用いた C-H 官能

基化反応に成功した。ベンジルエーテルの C-H アミド化反応を 40 °C の温和な条件下で触媒できること見出し、コントロール実験において、既存の CpM(III) 錯体を用いた場合には、その触媒活性が大きく低下した。よって、Cp<sup>F</sup>Ir(III) 錯体の特異に高い触媒活性を有することが明らかとなった。さらに、Cp<sup>F</sup>Ir(III) 錯体が高い触媒活性を示す理由を明らかにするために、種々のメカニズム実験と DFT 計算を行い、本反応の律速段階は C-H 活性化過程と、Ir-ナイトレノイド種生成過程であり、Cp<sup>F</sup>Ir(III) 錯体は、Ir 中心の高い求電子性と Lewis 酸性によって、Cp\*Ir(III) 錯体と比較して両過程を促進していることを明らかとした。

最後に、第 9 族遷移金属 Cp\*M(III) 錯体の本質的な課題である空配位場の数の制約を取り除くための新たな第 7 族遷移金属 Cp\*Re(III) 錯体の創出に挑戦した。検討の結果、文献既知の Cp\*Re(CO)<sub>3</sub> 錯体から、5 工程を経て、新規高原子価 Cp\*Re(III) 錯体の合成する方法を確立し、可視光照射下でアレーンの活性化反応を促進可能であることを明らかとした。

これを要するに、著者は、新しい電子不足金属錯体の合成に複数成功し、その特異な触媒機能を見出し、詳細な反応機構解析も行なった。これは、医薬品の効率的な新規合成経路を切り拓くものであり、プロセス化学の進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（薬科学）の学位を授与される資格あるものと認める。