

氏 名 牧 原 伸 征

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第547号

学位授与の日付 平成13年9月28日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 有機金属アクア錯体を触媒前駆体とする水の中での還元反応

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 魚住 泰広  
教授 薬師 久彌  
教授 渡辺 芳人  
助教授 米満 賢治  
教授 磯辺 清 (大阪市立大学)

## 論文内容の要旨

【序論】 水溶性有機金属錯体を用いる水の中での触媒反応は、環境問題、新しい工業プロセスの開発、反応の選択性という観点から現在注目されている研究領域である。これまでに報告されている水溶性有機金属触媒の殆どは水溶性ホスフィン配位子を持つ錯体であり、水分子を配位子（アクア配位子）として持つ水溶性有機金属アクア錯体を用いた研究例は殆どない。このような有機金属アクア錯体は、pHの変化によってアクア配位子が脱プロトン化し、錯体の構造及び性質が変化する。そのため有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用いれば、水の中での触媒反応をpHの変化によって制御することが可能であると考えられる。そこで、本研究の目的を「有機金属アクア錯体を触媒前駆体として用い反応をpHの変化によって制御できる水の中での還元反応の開発」と定め研究を行った。水素源は、ギ酸イオンと水素ガスを用いた。

### 【結果と考察】 1. 有機金属アクア錯体の合成と構造

電子的、立体的に異なる配位子場を持つ3種類のイリジウムアクア錯体 1、2、3 を合成し、これらの錯体のpHに依存した構造変化をX線構造解析、NMR、及びpH滴定によって決定した(図1)。

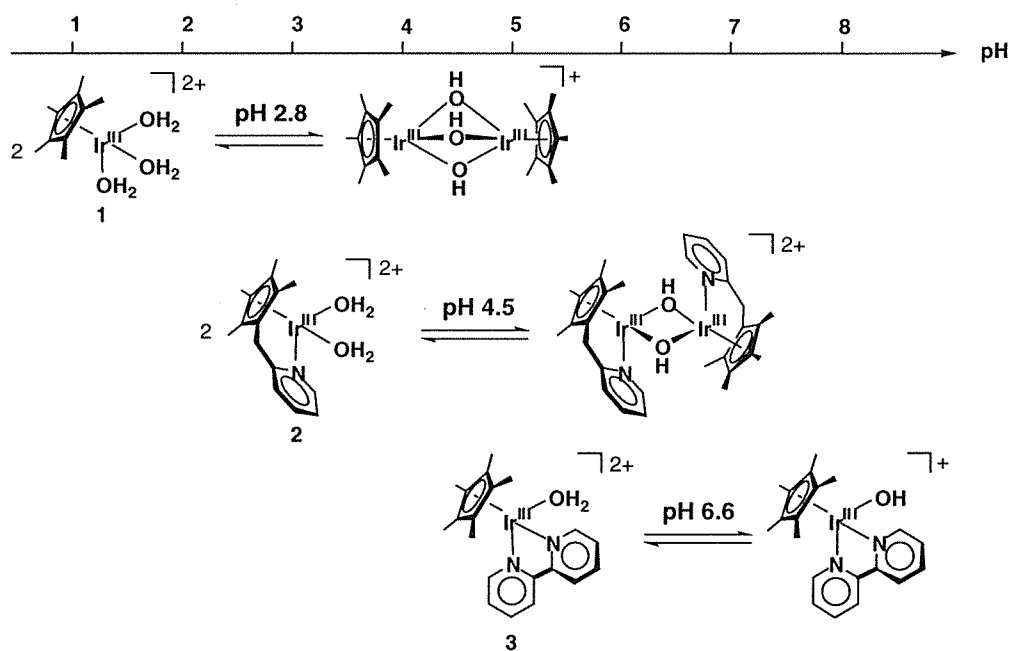


図 1. pHに依存したアクア錯体 1、2、3 の構造変化

### 2. アクア錯体を触媒前駆体とする水素移動型還元反応

基質が無い条件で、錯体 1、3 とギ酸イオンを反応させると触媒活性種であるヒドリド錯体 4、5 が生成した。錯体 4、5 の構造は、X線構造解析、NMR、IR、及びESI-MS測定により明らかにした。また、錯体 4、5 の生成は、pHに依存する(図2)。即ち、錯体 4 の場合はpHが2.8の時に、錯体 5 の場合はpHが5.0の時に、ヒドリド錯体の生成量は最も高い。

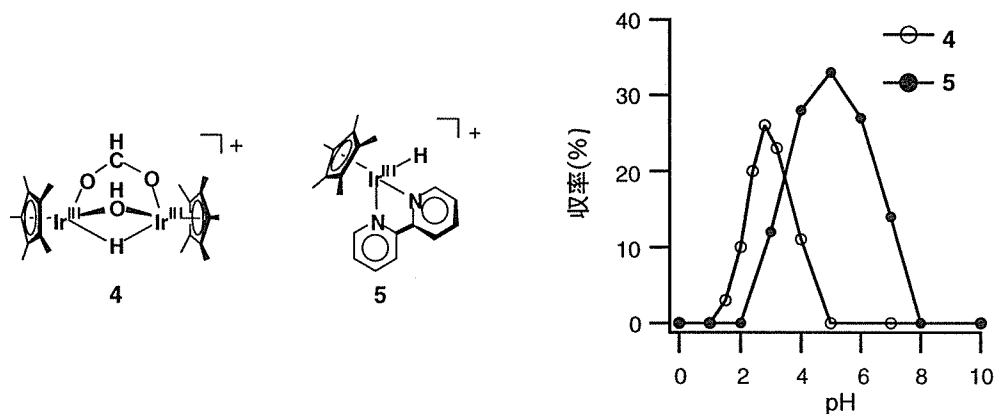


図 2. pH に依存したヒドリド錯体の生成

錯体 1、2、3 を触媒前駆体、ギ酸ナトリウムを水素源とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応、カルボニル化合物の還元的アミノ化反応（水素源及びアミノ源：ギ酸アンモニウム）、及びハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化反応を検討した。これらの反応が進行する pH は、用いる錯体によって異なる。即ち、錯体 1 の場合は pH が 2.8 の時に、錯体 2 の場合は pH が 3.5 の時に、錯体 3 の場合は pH が 5.0 の時に、いずれの反応も pH 選択的に進行した。また、錯体 1、3 の場合は、触媒活性種であるヒドリド錯体の生成 pH と触媒反応が進行する pH が一致する。図 3 に錯体 1、2、3 を用いた水素移動型還元反応の結果をまとめた。興味深いことに、それぞれの反応の TOF (生成物のモル数/錯体のモル数)/1 h は、用いる錯体に大きく依存する。本論文では、反応の触媒活性、pH 依存性、及び反応メカニズムについて考察した。

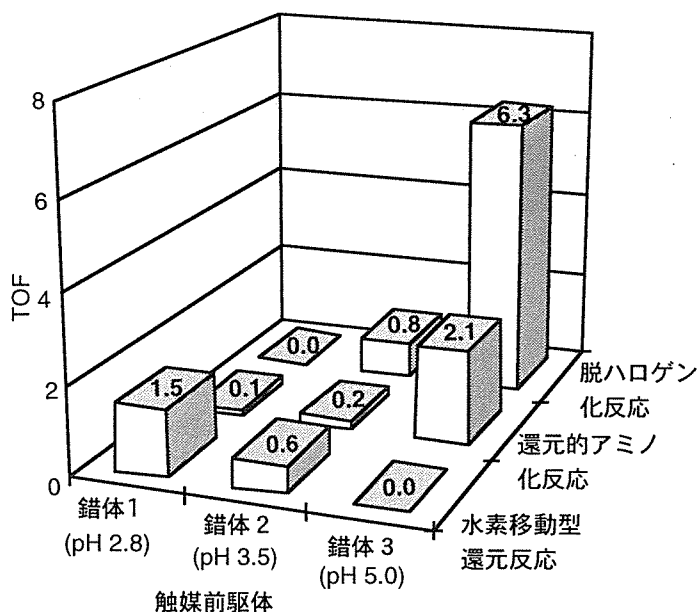


図 3. 水素移動型還元反応

基質：*n*-ブチルアルデヒド（水素移動型還元反応、還元的アミノ化反応）、  
2-ブロモ-プロピオン酸（脱ハロゲン化反応）、25 °C。

### 3. アクア錯体を触媒前駆体とする水素化反応

興味深いことに、pHが-1から4の酸性中で、水素化反応は進行し、基質に依存したpH選択性及びTOFを示した(図4)。本水素化反応の反応メカニズムは、まず、基質がプロトン化されカルボカチオンを生成し、次に、ヒドリドイオンがカルボカチオンに移動して生成物を与えると考えた。反応のpH選択性及びTOFを、(1)アクア錯体(触媒前駆体)のpHに依存した性質、(2)ヒドリド錯体(触媒活性種)の強酸性中での安定性、(3)カルボニル基の酸素原子及びアルケンのプロトン化されやすさ、及び(4)カルボカチオンとヒドリドイオンとの反応性より考察した。

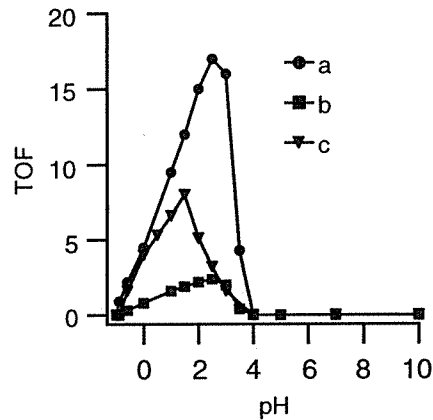


図4. 水素化反応

基質：(a) *n*-ブチルアルデヒド、(b) 2-ブタノン、(c) 2-メチル-2-プロペン-1-オール、  
触媒前駆体：錯体1、水素圧：0.5 MPa、25 °C。

【総括】 電子的、立体的に異なる配位子場を持つアクア錯体1、2、3を合成した。これらのアクア錯体を触媒前駆体とする還元反応(水素移動型還元反応及び水素化反応)の触媒活性は、pHに依存する。

## 論文の審査結果の要旨

牧原伸征君は「有機金属アクア錯体を触媒前駆体とする水の中での還元反応」について論文をまとめ提出した。通常、有機金属錯体は水に不溶かつ不安定であり、その性質・機能を水の中で系統的に調べた例は少ない。牧原君は、独自の研究戦略に基づき3種類の水溶性有機金属アクア錯体を合成し、それらを触媒前駆体として用いる水の中でのpH選択的還元反応の開発を行った。本研究の内容は次のようにまとめられる。

- (1) 「用いる配位子の電子供与性の違いによりアクア錯体のアクア配位子の脱プロトン化過程を制御できるのではないかと考え、3種類の水溶性有機金属アクア錯体： $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$  (1 $\cdot\text{SO}_4$ 、ここで  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$ 、 $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、 $[(\text{Cp}^*\text{py})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  (2 $\cdot(\text{OTf})_2$ 、ここで  $\text{Cp}^*\text{py} = \eta^5\text{-(tetramethylcyclopentadienyl)-methylpyridine}$ )、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  (3 $\cdot(\text{OTf})_2$ 、ここで  $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$ )を合成し、それらの脱プロトン化過程をX線結晶構造解析、NMR、pH滴定を用いて検討した。その結果、アクア錯体 1、2、3 はそれぞれpH 2.8、4.5、6.6 で脱プロトン化(錯体 3 では $\text{pK}_a$ に対応)し、対応するヒドロキソ錯体(検討した還元反応においてこれらのヒドロキソ錯体は触媒前駆体として働かない)に変化することを明らかにした。
- (2) アクア錯体 1、2、3 を触媒前駆体、ギ酸イオンを水素源とする水溶性カルボニル化合物、ハロゲン化アルキルのpH選択的水素移動型還元反応、還元的アミノ化反応、脱ハロゲン化反応を検討した。その結果、アクア錯体 1 は水素移動型還元反応(至適pHは 2.8)の触媒前駆体として、アクア錯体 3 は還元的アミノ化反応(至適pHは 5.0)と脱ハロゲン化反応(至適pHは 5.0)の触媒前駆体として働くことを明らかにした。また、アクア錯体 2 は検討した3つの還元反応(至適pHは 3.5)のすべてにおいて触媒前駆体として働く。牧原君は、これらのpH選択性を「アクア錯体 1、2、3 の脱プロトン化過程」、「ギ酸イオンの $\text{pK}_a$ 」、「触媒活性種の生成のpH依存性」に基づいて考察した。
- (3) 反応基質がない条件で、アクア錯体 1、3 とギ酸イオンの反応により、通常「ブラックボックスとして扱われる触媒活性種」であるヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-HCOO})]^+$  (8)と $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$  (9)がそれぞれpH選択的に生成することを、X線結晶構造解析、NMR、エレクトロスプレー質量分析法により明らかにした。
- (4) また、アクア錯体 1 を触媒前駆体とする水溶性カルボニル化合物、アルケンのpH選択的水素化反応についても検討した。その結果、アクア錯体 1 は酸性条件下、pH選択的触媒前駆体として働くことを明らかにした。

以上、本論文は「有機金属アクア錯体を触媒前駆体とする水中でのpH選択的化学反应」という新しい分野を切り開くものであり、学位論文として十分に価値があると判断された。

口述試験では、約1時間、博士論文の内容について説明を行い、さらに1時間、質疑応答および試問を行った。博士論文の内容の説明は、「研究の背景と目的」、「研究内容」、「研究成果」についてよく整理されたものであり、わかりやすいものであった。質疑応答および試問では主に、(1)アクア錯体のpHに依存した構造変化、(2)触媒活性種の生成メカニズム、(3)触媒反応の活性、について質問を受け、おおむね適確に答えた。また、審査委員より博士論文における「実験データの記載不足」、「反応メカニズムの議論不足」、「錯体の記述のあいまいさ」等が数カ所指摘されたが、それらについては公開發表会までに改訂した。博士論文は日本語で書かれているが、英語の

Abstract はわかりやすく書かれており、英語力に関しても十分であると判断した。公開発表会での発表もわかりやすく、会場での質問にも適確に答えた。

以上により、審査委員全員一致で口述試験に合格であると判断した。