

## 水素からの電子を用いた還元的C-C結合生成反応

宮澤, 圭史

<https://hdl.handle.net/2324/5068192>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 宮澤 圭史

論 文 名 : 水素からの電子を用いた還元的 C-C 結合生成反応

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

水素は古くから化学工業において還元剤や反応ガスとして石油の精製やアンモニアの製造など様々な場面で使用されており、化学工業には欠かせない小分子である。近年では自然エネルギーを用いた水の電気分解による水素の合成が日々進歩しており、水素はクリーンでサステナブルな物質として今後主要な資源となることが期待される。水素の有機合成における還元剤としての利用法には(1)ヒドリド源、(2)水素原子および(3)電子源としての利用法の 3 つがあるが、有機合成で使用されている方法は主に(1)および(2)であり、(3)の電子源としての利用例は他の 2 つより極端に少ない。また、(1)、(2)の利用法では水素化を伴うため不飽和結合を持つ基質に反応が限定されるが、(3)の利用法では、有機合成で汎用的に使用される有機ハロゲン化物を利用することができる。一般に、有機ハロゲン化物の電子源としては金属還元剤を利用しているが、還元剤の危険性や化学量論量の金属廃棄物の生成が問題点として挙げられる。水素を電子源として利用することで、これらの問題を解決した新しい有機合成反応を開発することが可能となるが、現在までに水素を電子源として利用するための触媒設計指針は確立されていない。ここで自然界に目を向けると、[NiFe]ヒドロゲナーゼという酵素は自然界において水素を電子源として利用して基質の還元を行なっている。ヒドロゲナーゼには他にも金属中心が異なる[FeFe]、[Fe]ヒドロゲナーゼがあり、これらはそれぞれ水素発生反応、ヒドリド移動反応を主に触媒する。これら 3 種のヒドロゲナーゼの構造的特徴と反応性の違いはこれまでに議論されていない。3 種のヒドロゲナーゼの比較によって、[NiFe]ヒドロゲナーゼの水素からの電子抽出の方法を範とすることができれば、水素を電子源として利用する触媒の設計指針が得られると考えられる。本論文では、第 2 章で 3 種のヒドロゲナーゼモデル錯体の構造的特徴とその反応性を検証し、第 3 章および第 4 章で水素の電子を用いた還元的 C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)ホモカップリング反応の開発および水素の電子を用いた還元的シクロプロパン化反応の開発を議論する(図 1)。以下に各章の概略を示す。

第 2 章では、3 種のヒドロゲナーゼを異性体によってモデル化し、それぞれの構造的特徴と反応性について議論した。これらの 3 種のヒドロゲナーゼはそれぞれ反応中間体として特徴的な構造のヒドリド種を形成するが、これらのヒドリド種の構造を 3 つのヒドリド異性体によって模倣することによってその反応性を比較した。もっとも電子移動反応が起こりやすいヒドリド異性体は他の二つの異性体と異なり、金属間にヒドリド架橋を有する異性体であった。これは、金属中心に電子を貯蔵している構造と捉えることができる。すなわち、金属中心に水素の電子を貯蔵することで、水素の電子を利用できることが示唆された。

第 3 章では、第 2 章で得られた水素の電子を金属中心に貯蔵する、電子貯蔵触媒のコンセプトに基づいて、新規の触媒を合成し、水素の電子を用いた還元的 C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)ホモカップリングを行なった。本章では、Rh を中心金属とする電子貯蔵触媒を用いて、水素を電子源とするハロゲン化ベ

ンジル及びハロゲン化アリの触媒的な還元的  $C(sp^3)-C(sp^3)$ カップリング反応を世界で初めて行なった。また、その反応中間体を単離することで反応メカニズムを示した。本研究の結果、電子貯蔵触媒の配位子に電子供与的な構造を設計することでRh-C結合の開裂が促進されることが示唆され、C-C生成反応を行う電子貯蔵触媒の設計についての重要な知見を提供した。

第4章では、第3章とは異なる金属中心の電子貯蔵触媒を用いて、水素を電子源とする還元的シクロプロパン化反応を行なった。本章ではIrを中心金属とした二核の電子貯蔵触媒を用いて、水素、オレフィン、ジヨードメタンを用いた触媒的なシクロプロパン化を行なった。また、段階的に反応を進めることで反応中間体であるカルベノイド錯体を単離し、その反応メカニズムを示した。本研究はIrを中心金属とする電子貯蔵触媒を用いた有機合成反応の初めての例であり、Irの電子貯蔵触媒の設計に関して重要な知見を提供した。

本論文で開発した、ヒドロゲナーゼモデル錯体を範とするRhおよびIrの電子貯蔵触媒は、水素からの電子を用いたC-C生成反応に対する知見を提供した。これらの錯体の構造的特徴および反応性は新たに電子貯蔵触媒を設計する際に重要な指針となることが示唆される。本研究で検討した基質、反応以外にも電子貯蔵触媒が利用され、今後水素の電子を用いたC-C生成反応がさらに発展していくことを期待する。

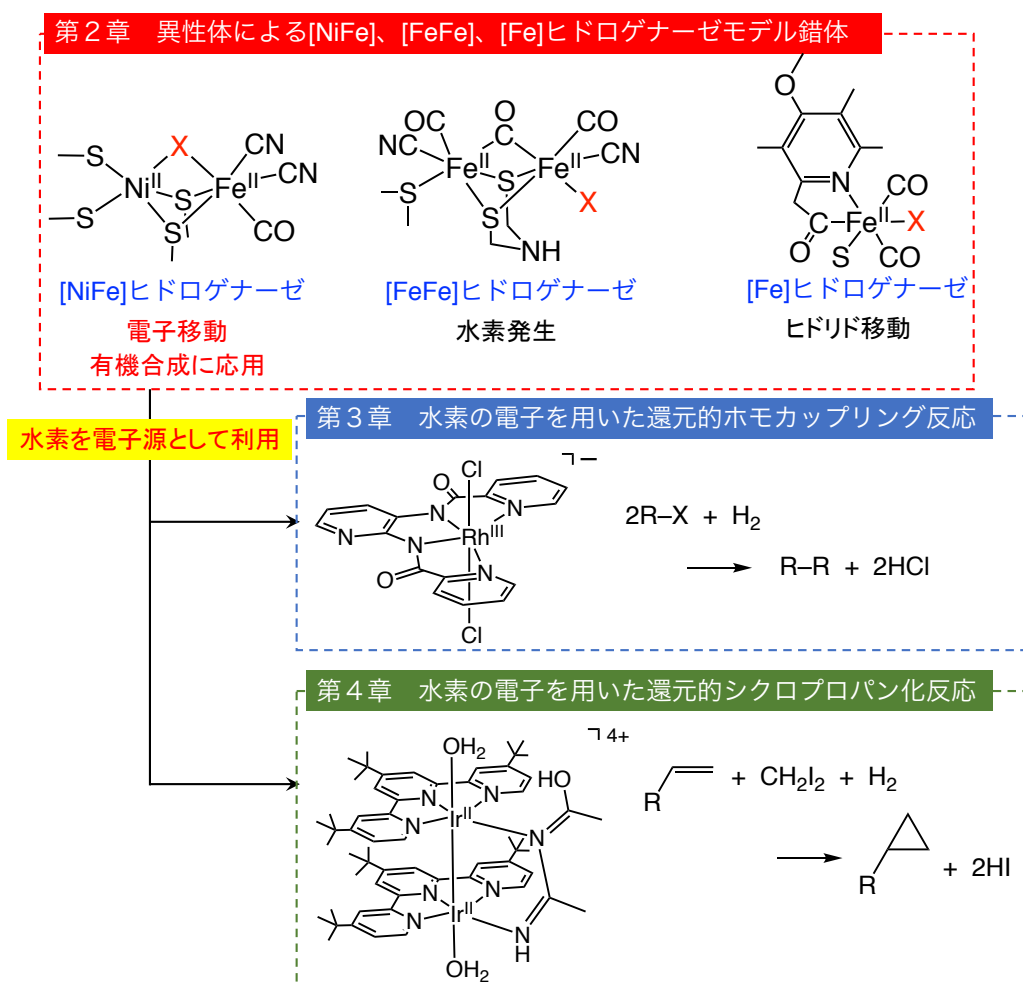


図1. 本論文の概念図