

氏名	早坂 和将
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	第 6231 号
授与報告番号	甲第 3516 号
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	<b>イミノビピリジン配位子を有する鉄錯体を触媒とするオレフィンの ヒドロシリル化反応に関する研究</b> <b>(Study on Hydrosilylation Reaction of Olefin Catalyzed by Iron Complex Bearing Iminobipyridine Ligand)</b>
論文審査委員	主査 教授 中沢 浩      副査 教授 篠田 哲史 副査 教授 坪井 泰之

### 論文内容の要旨

オレフィンのヒドロシリル化反応は、有機ケイ素化合物を合成する有力な反応の 1 つとして知られている。この反応には、一般的に遷移金属錯体触媒が使用され、工業的には白金を中心金属として有する Speier 触媒や Karstedt 触媒が使用されている。レアメタルである白金ではなく、コモンメタルを用いた遷移金属錯体触媒の開発は重要な研究課題の 1 つである。本論文では、コモンメタルの代表である鉄に注目し、新たなオレフィンのヒドロシリル化反応の鉄錯体触媒の開発を行った。

本論文は全六章からなり、第一章では有機ケイ素化合物の汎用性や、オレフィンのヒドロシリル化反応における遷移金属錯体触媒の過去の報告例について述べる。第二章では、配位子として注目したイミノビピリジン誘導体とその鉄錯体の合成プロセスの確立について述べる。オレフィンのヒドロシリル化反応に高い触媒活性を示す鉄錯体として、イミノビピリジン配位子を有する錯体が適していることを見出した。第三章では、アルジミンタイプのイミノビピリジン配位子を有する鉄錯体を用いたオレフィンのヒドロシリル化反応について述べる。末端ピリジンおよびイミン窒素原子上の置換基を種々検討し、それらの触媒活性に与える影響を調べ、置換基の最適化を行った。また、これまでに報告されているヒドロシリル化反応の機構を参考にして、本研究での反応機構についての考察を行い、予想される触媒サイクルの提案を行った。第四章では、第三章にて最適化したアルジミンタイプのイミノビピリジン配位子とケチミンタイプのイミノビピリジン配位子を有する鉄錯体の触媒能の比較を行い、イミン炭素上の置換基が触媒活性に与える影響について述べる。以上の検討により配位子の置換基の最適化を行った結果、最も高い触媒活性を示すことが期待される鉄錯体を用いて、触媒活性種の誘導プロセスの検討を行い、これまでに報告されている鉄錯体触媒の中で最も高い Turnover number =  $4.2 \times 10^4$  を示すことを明らかにした。第五章では、第二章の合成プロセスの詳細について述べる。第六章では、本論文の結論について述べる。

### 論文審査の結果の要旨

オレフィンのヒドロシリル化反応は、有機ケイ素化合物を合成する有力な反応である。この反応には、一般的に遷移金属錯体触媒が使用され、工業的には白金を中心金属とする触媒が使用されている。本研究ではレアメタルではなく、コモンメタルの代表である鉄の錯体に注目し、オレフィンのヒドロシリル化反応に対して温和な条件下で、しかも高い触媒活性を示す新たな鉄錯体触媒の開発を行った。

オレフィンのヒドロシリル化反応に触媒活性を示す鉄錯体触媒として、新たにイミノビピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体の分子設計を行った。配位子ならびにその鉄錯体の効率的合成を開発し、ヒドロシリル化反応の条件検討を行った結果、末端ピリジン上の 6 位の置換基、イミノ窒素上の置換基、またイミノ炭素上の置換基が触媒活性に大きな影響を与えることを明らかにした。本研究で開発した鉄錯体は一級～三級シランのいずれにも室温で高い触媒活性を示し、特に一級シランに対してはワンポットで三級シランが生成する反応、また三級シランに対しても今までない高い触媒活性を示す反応系を見出した。オレフィンに関しては通常困難とされてきた内部オレフィンであるシクロヘキセンに対して高い触媒活性を示すことも明らかにした。本研究で開発した鉄錯体の触媒回転数は 42000 であり、鉄錯体では最高の触媒活性を示すことが分かった。

以上のように、本論文ではイミノビピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体を用いてヒドロシリル化反応に極めて高い活性を示す触媒系を開発し、錯体化学、ケイ素化学、ならびに触媒化学の発展に大きく寄与した。よって、理学(博士)の学位を授与するに値するものと審査した。