

氏名	今仲 庸介
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	第 6365 号
授与報告番号	甲第 3612 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 21 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	Development of palladium complexes bearing multidentate N-heterocyclic carbene ligands with sugar units and their application in catalysis in cross-coupling reactions in water (糖修飾多座 N-ヘテロ環カルベンパラジウム錯体の合成と水中での鈴木-宮浦カップリング反応の研究)
論文審査委員	主査 教授 中島 洋 副査 教授 中沢 浩 副査 准教授 西岡 孝訓

論文内容の要旨

本論文は、N-ヘテロ環カルベン (NHC) を含む多座配位子を有するパラジウム錯体に糖ユニットを導入し、その立体構造や水中での触媒活性についての研究を行ったものである。糖は、天然に大量に存在するホモキラルな生体分子であり、高い水溶性、分子認識能などといった多様な特徴を持つ。これを遷移金属錯体に導入することで、水溶性触媒、不斉触媒、分子センサーなどへの応用が期待されている。

第一章では、糖ユニットを導入した多座 NHC 配位子を有するパラジウム錯体の合成と、その構造について述べた。2つの糖ユニットを導入した二座 NHC 配位子前駆体を用いてパラジウム錯体を合成し、構造や溶液中での動的挙動を明らかにした。また、2つの NHC ユニットのピリジル基で架橋、又は二座 NHC 配位子の側鎖としてピコリル基若しくはトリアゾリルユニットを導入することで得た C-N-C 型及び C-C-N 型の三座配位子を有するパラジウム錯体をそれぞれ合成した。これらの錯体の中心金属原子近傍に D-グルコピラノシル基を導入することで、一方のヘリシティーを持つ錯体が選択的に生成した。また、異なるヘリシティーを持つ二種類の異性体間の平衡挙動を温度可変 NMR 測定により明らかにした。

第二章では、糖修飾多座 NHC 配位子を有するパラジウム錯体の、水中における鈴木-宮浦カップリング反応に対する触媒能について述べた。二座 NHC 配位子を有するパラジウム錯体が、本反応に対して良好な触媒活性を示した。反応混合物から生成物をジクロロメタンで抽出する手法により、水中に残った水溶性触媒の再利用が可能であることを示した。三座配位子を有する錯体の場合、C-N-C 型の配位子を有する錯体が不均一系触媒として働く一方で、C-C-N 型の配位子を有する錯体が分子性の触媒として働くことを示した。トリアゾリル基を連結した三座配位子を持つ錯体において配位子上の置換基の効果を検討し、イソプロピル基を持つ錯体が、水中での世界最高水準の触媒回転数である 80 万を示すことを明らかにした。基質適用範囲についての調査も行い、様々な基質を良好な収率で合成できることを示した。

以上より、多座 NHC 配位子に糖ユニットを導入する手法が、錯体の構造制御と水中での触媒系構築に有効であることを示した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、高い水溶性、分子認識能などといった多様な特徴を持つ糖を N-ヘテロ環カルベン (NHC) を含む多座配位子を有するパラジウム錯体に導入し、その立体構造や水中での触媒活性について明らかにしている。

まず、2つの糖ユニットを導入した二座 NHC 配位子前駆体を用いてパラジウム錯体を合成し、構造や溶液中での動的挙動を明らかにした。また、2つの NHC ユニットのピリジル基で架橋、又は二座 NHC 配位子の側鎖としてピコリル基もしくはトリアゾリルユニットを導入することで得た C-N-C 型及び C-C-N 型の三座配位子を有するパラジウム錯体もそれぞれ合成し、これらの錯体の中心金属原子近傍に D-グルコピラノシル基が配置されたことにより、一方のヘリシティーを持つ錯体が選択的に生成することを示した。さらに、三座配位子を有するパラジウム錯体の場合、C-N-C 型の配位子を有す

る錯体が不均一系触媒として働く一方で、C-C-N型の配位子を有する錯体が分子性の触媒として働くことを明らかにした。また、トリアゾリル基を連結した三座配位子を持つ錯体を用いて、水中での世界最高水準の触媒回転数である80万を達成するとともに、様々な基質を良好な収率で合成できることも示した。

以上のように本論文では、糖を金属錯体に導入することが、錯体の構造制御と水中での触媒系構築に有効であることを示しただけでなく、三座配位子の系においてNHC配位子がシス位で配位することが重要であることを提案している。これらの研究成果は、水中での有機合成触媒の開発に対し、新しい知見を与えるものであり、博士(理学)の学位を授与するにふさわしいと審査した。