

学位論文題名

Design and Functions of Novel Molecular Catalysts with Nanosize Ligands

(ナノサイズ配位子を有する新規分子触媒の設計とその機能に関する研究)

学位論文内容の要旨

物質変換は基礎科学と化学産業の根幹であり、効率のよい触媒系の探索は最も重要な課題である。均一系の有機金属錯体触媒に関する研究は近年飛躍的な発展を遂げており、均一系触媒の開発を行う上で重要となるのは反応活性中心である金属を取り囲む配位子の設計である。従来の配位子の設計は触媒中心金属近傍の修飾と最適化が主に行われており、高活性・高選択的触媒の開発に極めて有効である。一方、申請者らは触媒中心から離れた配位子の周辺部を機能化しナノサイズの大きな触媒環境を構築することで、従来にない反応性や選択性をもつ分子触媒の開発を行ってきた。

1. 塩化アリールの鈴木-宮浦カップリング反応における半球型ホスフィン配位子の効果

3つの m -テルフェニル基を有するホスフィンは、リン原子に結合したベンゼン環の3,5-位の置換基の立体反発により分子周辺部が立ち上がり、半球型の構造になることが知られている。このようなホスフィンを半球型ホスフィン (Bowl-shaped phosphine, BSP) という。半球の底の位置にリン原子を有するこれらのホスフィンはナノサイズの大きさを有し、リン原子の周辺に大きな立体障害を有する $P(t\text{-Bu})_3$ のような従来のホスフィンとは異なり、金属に配位するリン原子近傍は比較的空いており、半球の縁に相当する周辺部は極めて嵩高いという、非常に興味深い構造を有している。このような立体効果を有する BSP を触媒反応の配位子として用いた場合、従来のホスフィン配位子では実現できない特徴的な触媒環境をもたらす可能性がある。2003年 Tsuji らは BSP 配位子を用いた初めての触媒反応として Rh 触媒によるケトンのヒドロシリル化反応を行い、これらの配位子が極めて高い反応加速効果を示すことを報告した。本触媒系では、Rh 上への BSP の配位数が制限され、反応活性なモノホスフィン Rh 錯体を効率良く発生させることが可能であった。

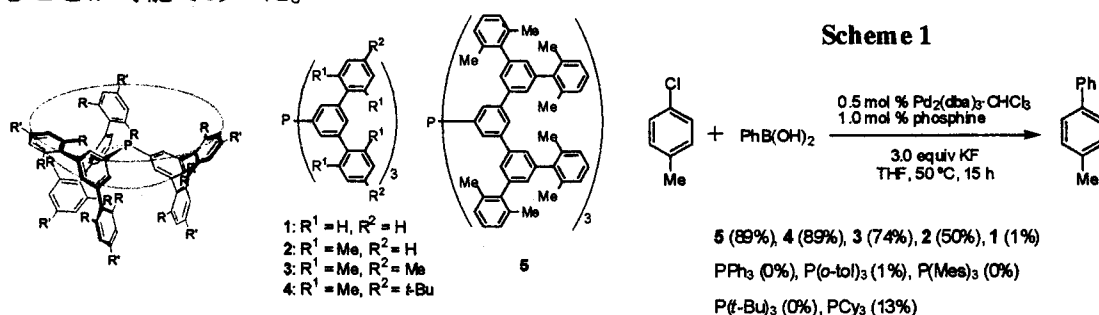


Figure 1 Bowl-shaped phosphine (BSP)

第一章では、BSP が低配位数遷移金属錯体を生成しやすいことに着目し、安価で入手容易であるが反応性が低いため従来の配位子では活性化が困難な塩化アリールを基質とした、Pd触媒による鈴木-宮浦カップリング反応における BSP 配位子の効果を検討した。

その結果、BSP 2-5 を配位子として用いると高い触媒活性を示すことが明らかとなった (Scheme 1)。さらに、半球の深い BSP 配位子ほど収率は向上し、高い活性を示すことがわかった。半球型ホスフィン配位子を用いると高活性なモノホスフィン Pd 錯体が発生しやすく、また触媒中心である Pd 周りに十分な空間をもつため、高い触媒活性を示したと考えられる。

2. 柔軟なポリエーテルに覆われた含窒素ヘテロ環カルベン錯体の合成と触媒活性

ポリエチレングリコールやクラウンエーテルに代表されるポリエーテル類は、孤立電子対をもった複数の酸素原子を有し、金属イオンと錯体を形成することが知られている。第二章では、触媒中心の周辺部に柔軟なポリエーテル鎖を配置することで、従来にはない特異な反応場を構築できると考え、複数のテトラエチレングリコール (TEG) 鎖をもつ新規含窒素ヘテロ環カルベン配位子 **1a** を設計し、触媒反応における効果を検討した (Figure 2)。また、比較として TEG 鎖と長鎖アルキル (*n*-C₁₂) 基を有する配位子 **1b**、*n*-C₁₂ 基のみを有する **1c**、長鎖置換基をもたない **1d** を設計した (Figure 2)。

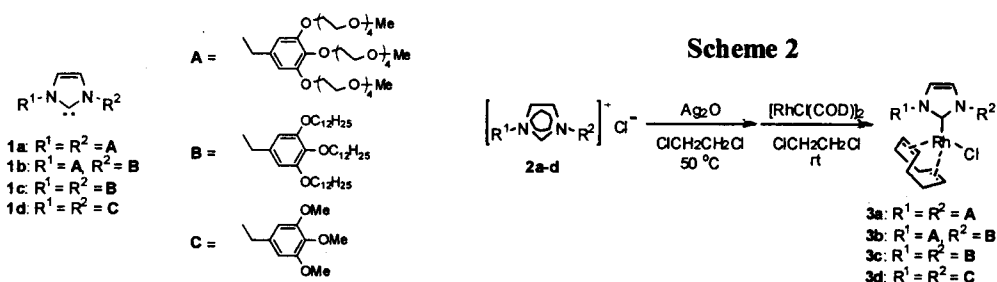


Figure 2

配位子前駆体となるイミダゾリウム塩 (**2a** - **2d**) を合成し、これらの配位子を有する Rh 錯体 (**3a** - **3d**) の合成を行った (Scheme 2)。*n*-C₁₂ 基を有する錯体 **3c** については、X 線結晶構造解析によりその構造を決定した (Figure 3)。ここで得られた **3a** の構造をもとに初期構造を構築し、ONIOM(B3LYP/LANL2DZ:UFF)法により TEG 鎖を有する錯体 **3a** の配座解析を行った。その結果、TEG 鎖が中心金属を覆った構造が比較的安定な配座であることがわかった (Figure 4)。触媒中心金属がポリエーテル鎖に覆われた、このような特異な反応場が触媒反応に及ぼす効果に興味を持たれる。

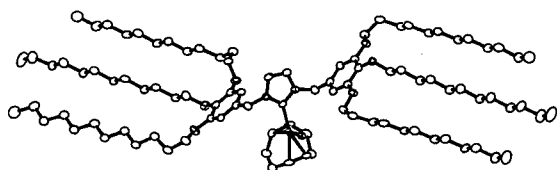


Figure 3 X-ray structure of **3c**.

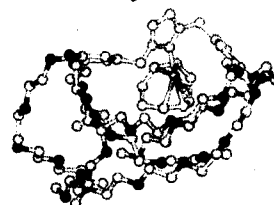
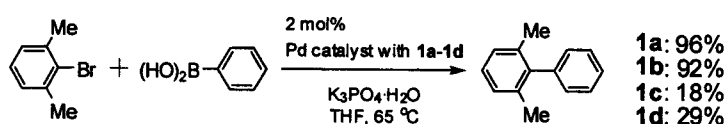


Figure 4 Calculated structure of **3a**

次に、配位子に導入した TEG 鎖の効果を調べるため、Rh 錯体 (**3a** - **3d**) を用いたヒドロシリル化反応と Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング反応を行った。その結果、Rh 触媒によるヒドロシリル化反応では 配位子に導入した長鎖置換基の効果はほとんど見られなかった。一方、Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング反応において、配位子に導入した TEG 鎖が著しく触媒活性を向上させることがわかった (Scheme 3)。以上の結果は、高活性触媒開発における配位子の設計に新たな指針を与えるであろう。



学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鈴 木 孝 紀

副 査 教 授 澤 村 正 也

副 査 教 授 加 藤 昌 子

副 査 教 授 辻 康 之 (京都大学大学院工学

研究科)

学 位 論 文 題 名

Design and Functions of Novel Molecular Catalysts with Nanosize Ligands

(ナノサイズ配位子を有する新規分子触媒の設計とその機能に関する研究)

学位申請論文「Design and Functions of Novel Molecular Catalysts with Nanosize Ligands」は、分子触媒反応におけるナノサイズ配位子の機能に関する論文である。触媒中心となる金属周りに直結した環境の制御に重点を置いた配位子設計が多い中申請者は、金属原子からやや離れた位置の修飾が効果的であるという新たな観点からの研究を展開した。実際、芳香環を半球状に配列させた構造を有するホスフィン配位子、柔軟なポリエーテル側鎖を有する窒素ヘテロ環カルベン配位子が、鈴木-宮浦カップリング反応において非常に高い活性を有することを見出し、更にその触媒能発現機構についての調査から、高活性触媒開発の新たな可能性を見出した。特に前者では、半球の深さと触媒活性の関係から、金属とホスフィンが結合する配位数が重要であることを示し、また、後者では複数の比較化合物との反応結果を総合してポリエーテル側鎖の柔軟性と配位能力が重要であることを示す結果を得た。これらは有機金属化学分野、有機反応化学分野での大きな成果である。よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。