

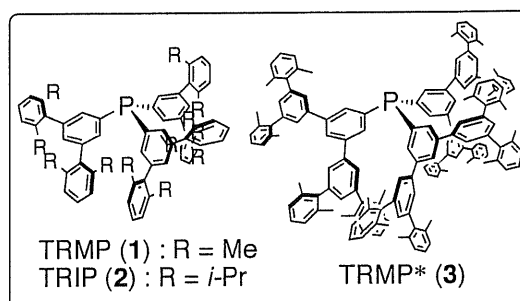
論文審査の結果の要旨

氏名 大図 佳子

本論文は四章からなり、第一章は序論、第二章は dendritic 型 triarylphosphine の合成、第三章では dendritic 型ホスフィンを持つパラジウム錯体の合成、第四章では bowl 型イミド配位子を持つモリブデン錯体の合成について述べられている。

第一章では、遷移金属の配位子として広く用いられている、三級ホスフィン配位子、イミド配位子の利用と応用について示した。さらにこれまで当研究室において、高反応性化学種の安定化のため開発されてきた bowl 型分子とその活用について紹介するとともに、このような bowl 型分子を遷移金属への配位子として用いることが、金属上に導入される配位子の数の制御に極めて有効であると推測している。

第二章では、剛直な dendritic 型骨格を持つ新規な triarylphosphine 配位子の合成と構造について述べている。分子全体としては非常にかさ高いもののリン原子周辺に比較的広い空間を持つ dendritic 型 triarylphosphine として、TRMP (1)、置換基を変えかさ高さを増した TRIP (2)、1 の世代を上げた TRMP* (3) を合成している。



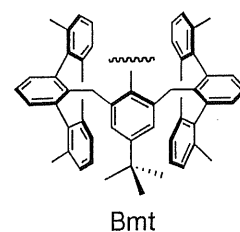
第三章では、合成したホスフィンの遷移金属への配位環境を明らかにするため、ホスフィン配位子 1-3 と PdCl₂ との反応を検討し、かさ高い TRIP (2) および TRMP* (3) が、特徴的な構造を持つパラジウム錯体を形成することを明らかにしている。すなわち TRMP* (3) を 1 および 2 当量用いた場合には、複核 [(PdCl₂)₂(TRMP*)₂] (4) および単核錯体 [PdCl₂(TRMP*)₂] (5) がそれぞれ生成する。一方で、TRIP (2) を用いた場合には、当量にかかわらず三核錯体 [(PdCl₂)₃(TRIP)₂] (6) のみが得られるという結果を得ている。

X 線結晶構造解析を行うことで、三核錯体 6 の構造を明らかにし、深いキャビティを持つ TRIP が PdCl₂ の 3 量体を挟んだ構造であることを見いだしている。この錯体は、構造決定された PdCl₂ の三量体錯体としては初めての例である。

さらに、合成したホスフィンを持つ Pd(II) 錯体の X 線結晶構造解析の結果から、ホスフィン配位子の cone angle および SPS (substituent-phosphorus-substituent) angle を比較している。配位子として一般的な PPh₃ と比べて、cone angle については TRIP (2)、TRMP* (3) ともに著しく増大しているのに対し、SPS angle については、TRMP* (3) においては PPh₃ に比べてむしろ小さくなっており、TRIP (2) においても増加はわずかであるという結果を得ている。従ってこれらのホスフィン配位子が、PPh₃ に比べて三つのアリール基の立体反発をさほど増大させることなく分子サイズを増大できていることを明らかにしている。

さらに、ホスフィン配位子 1-3 と Pd(dba)₂ を用いて、スチレンとハロベンゼンとの Mizoroki-Heck 反応を検討した結果、これらかさ高い配位子を用いた場合でも PPh₃ の場合と同程度の触媒活性が得られることを明らかにしている。

第四章では、bowl 型イミド配位子を有する遷移金属イミド錯体の合成、構造、および反応について述べている。遷移金属イミド錯体は、触媒的 C=N 二重結合形成反応の中間体と考えられているが、通常二量化により、不活性種へ変化しやすい。そこで、すでに当研究室で開発している bowl 型置換基の一つである Bmt 基を有するイミド配位子を用いて、二量化などによる失活を起こしにくいビス(イミド)モリブデン錯体の合成について検討している。



DME 中、Na₂MoO₄、Et₃N、TMSCl、BmtNH₂ (7)、および *t*-BuNH₂ を反応させることにより、ビス(イミド)モリブデン錯体 Mo(NBmt)(NBu^t)Cl₂(DME) (8) を主生成物(ca. 70%)として得ている。同様の反応を、7 のかわりに 2,6-ジイソプロピルアニリンを用いて行った場合には3種類のビス(イミド)錯体の混合物が得られたと報告されているが、7 の反応では BmtN 配位子がモリブデン上に二つ導入されたと考えられる錯体は観測されないという結果を得ている。また、8 は不活性ガス雰囲気下で取り扱う必要があるが、BmtN ユニットを *t*-BuN に置換した、文献既知のビス(イミド)錯体 [Mo(NBu^t)₂Cl₂(DME)] と比較して安定であるという結果を得ている。これらの結果は Bmt 基の立体的特長が現れた結果であると考えている。このような Bmt 基を持つイミド錯体は、その立体保護効果のために DME を配位させなくてもある程度安定な錯体を形成し、触媒活性も高まると推測している。そこで、補助配位子を持たないビスイミドモリブデン錯体の合成のため、反応溶媒を DME からトルエンに変更することにより、モリブデン中心に BmtN 配位子、および *t*-BuN 配位子、*t*-BuNH₂ が配位し、さらに BmtNH₂ (7) も弱く相互作用した錯体 Mo(NBmt)(NBu^t)Cl₂(BmtNH₂)(*t*-BuNH₂) (9) を得ている。8 および 9 の X 線結晶構造解析の結果、Mo 中心が大きく歪んだオクタヘドラル構造をとっていることを明らかにしている。また、錯体 9 の C₆D₆ 中の ¹H NMR のスペクトルから、9 は溶液中では BmtNH₂ (11) が解離した構造をとることを示している。

次に、触媒的イミンメタセシス反応について検討している。これまで、イミド錯体を用いた触媒的イミンメタセシス反応は、イミド錯体の二量体形成などによる失活により困難なため、数例の報告があるのみである。そこで、ビス(イミド)錯体 8 と 9 を用いた触媒的メタセシス反応の検討により、9 を用いた場合、8 と比較し非常に速く反応が進行することを明らかにしている。錯体 9 は、溶液中において BmtNH₂ (7) が解離し、配位不飽和な錯体が生成しやすいため高活性を示したと推測している。さらに、この反応において、期待したとおり、二つのイミドユニットのうち *t*-BuN ユニットが反応に用いられ、BmtN ユニットは Mo に結合した状態で立体保護効果を及ぼしていると推測している。

以上、金属中心を遠隔的に取り囲む新規な bowl 型配位子を開発し、これらを活用することにより、金属上に導入される配位子の数を効果的に制御できることを明らかにしている。

なお、本論文の、第二章、第三章、および第四章については、川島隆幸教授・後藤 敬講師との共同研究であるが、論文提出者が主体となって、実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。