

論文審査の結果の要旨

氏名 中藤 慎也

本論文は 5 章からなり、第 1 章は序論、第 2 章はアミノイリドカルベンの発生と反応性、第 3 章は Rh-アミノイリドカルベン錯体の合成と性質、第 4 章は Pd-アミノイリドカルベン錯体の合成と性質、そして第 5 章では結論および今後の展望について述べている。

第 1 章では、カルベンの電子構造について説明し、N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)の合成と安定性について例をあげて述べている。また、NHC は遷移金属への電子供与能が高く、遷移金属触媒の配位子として有用であることを例をあげて述べている。さらに、立体的・電子的に修飾されたカルベン配位子を例示し、カルベンの置換基が電子供与能に及ぼす影響を示した上で、ドナー性置換基としてリンイリドを骨格に有する高電子供与性アミノイリドカルベン(AYC)配位子の開発という研究目的を設定している。

第 2 章では、AYC の発生法の開発および性質について述べている。AYC 前駆体の化学修飾が容易であることを見だし、AYC の立体的・電子的な性質の fine-tuning が可能であることを示している。塩基との反応により発生させた AYC が室温では 1,3-フェニル転位を起こすことを見だし、反応機構について、カルベンのローンペアがリン上のフェニル基を求核攻撃する S_NAr 型の機構とリン上のフェニル基がカルベンの空の p 軌道を求核攻撃する機構の 2 通りの機構を提案している。分子軌道計算および遷移状態計算を行い、転位が S_NAr 型の機構で進行することを明らかとしている。一方、AYC が低温下で硫黄により捕捉されることから、AYC がある程度の安定性を有することを明らかとしている。また、AYC とベンズアルデヒドとの反応においても、AYC が求核性を有することを示している。

第 3 章では、AYC-Rh 錯体を合成し、それらの構造および物性について述べている。第 2 章で開発した AYC の発生法を応用して、Rh 錯体の合成に成功している。Rh 錯体のカルベン炭素の NMR のシフト値から、AYC と NHC の電子状態が似ていることを示している。Rh 錯体の X 線結晶構造解析により、イリド炭素が窒素同様カルベンの空の p 軌道に π 電子供与していることを明らかとしている。また、AYC 配位子の嵩高いトリフェニルホスホニオ部位のためカルベン炭素周りの結合角が歪んでいることを示している。一方、Rh カルボニル錯体の IR の CO 伸縮振動が、現在まで報告されている NHC を含むすべてのカルベン錯体 50 例以上の中で最も低波数に観測されることを見いだしている。AYC 配位子がすべてのカルベン配位子の中で最も電子供与能が高いことを明らかとしたのは意義深い。また、AYC と NHC のドナー性およびアクセプター性の分子軌道に関する理論計算から、AYC の π 受容能は NHC と同程度に低く、一方で AYC の高い電子供与能が σ 供与能の高さに由来することを明らかとしている。

第 4 章では、AYC-Pd 錯体を合成し、その構造および物性について述べている。第 3 章での Rh 錯体の合成と異なる手法を開発し、Pd 錯体の合成に成功している。Pd 錯体の X 線結晶構造解析により、Rh 錯体と同様、イリド炭素が窒素同様カルベンの空の p 軌道に π 電子供与していることを示している。また、in situ で発生させた AYC-Pd 錯体がアリアルプロミドとモルホリンの Buchwald-Hartwig 反応において活性を示すことを明らかにしている。

第 5 章では、結論および今後の展望について述べている。リン上がフェニル基の AYC は転位のため

安定に単離することが難しいが、その解決策として、リン上をアミノ基やアルコキシ基にすることで転位を防ぎ AYC を単離できると述べている。AYC 配位子の電子供与能について、リンイリドの導入が当初の予定通り効果的であったことを述べ、さらに電子供与能を高めるために、NHC のアミノ基を二つともリンイリドに置換する方法を提案している。また、AYC 錯体をより高効率な触媒へと改善するために、AYC 配位子の N 上の置換基の修飾や、リンイリドではなくスルホニウムイリドやアゾメチンイリドを有するカルベン配位子の設計が有効であると述べている。

なお、本論文は川島隆幸・小林潤司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あり、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ものと認める。