

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	環状遷移金属錯体の合成とその構造特性に基づく物質変換
Title(English)	Synthesis of metal-templated macrocycle complex and transformation based on its characteristic structure
著者(和文)	小川真広
Author(English)	Masahiro Ogawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9756号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,小坂田 耕太郎,後藤 敬,大塚 英幸,道信 剛志
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9756号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （工学）
学生氏名： Student's Name	小川 真広		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田 十志和
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「環状遷移金属錯体の合成とその構造特性に基づく物質変換」と題し、全 6 章から構成されている。本論文では、新しい物質創成手法を開発することを目的として、新規環状遷移金属錯体の合成とその内孔空間を活用する反応に着目して研究を行った。

第一章「緒論」では、本研究の基幹となる環状遷移金属錯体の構造ならびに性質について概観し、本研究の意義と目的について述べた。

第二章「環状遷移金属錯体の合成とそれを用いたインターロック構造の構築」では、環状配位子を有するパラジウム錯体並びにその二量体を合成し、それらの分子構造や配位構造を ¹H NMR、X 線構造解析により明らかにした。内孔サイズの異なる環状錯体に取り込める基質の大きさや骨格を詳細に評価することで、環状錯体に特異な分子認識能を明らかにした。また得られた環状錯体を用いた金属テンプレート法により、インターロック分子として[2]ロタキサン、[3]ロタキサンおよび手錠型[2]ロタキサンを合成し、その分子運動性について評価した。こうした環サイズの異なる内孔に基質が配位できるだけの十分な空間を有しているという知見は、内孔空間を反応場として活用する後の第三章や第四章に繋がる重要なものである。

第三章「環状パラジウム触媒を用いるヒドロアミノ化反応と触媒内孔サイズの効果」では、環状触媒における内孔の大きさと反応の選択性や触媒活性の関係について述べた。環員数の異なる三種類の環状パラジウム錯体を触媒としたアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応を行い、触媒の環サイズに依存した選択性や環状分子への基質の貫通しやすさが反応速度に大きく関与していることを明らかにした。分子認識能を利用して特定の形状の基質を選択的に触媒する「サイズ選択的」反応系の構築を達成し、環状触媒と基質分子との錯形成（貫通構造形成）ならびに解離過程が反応速度に大きく影響を与えることを反応経路の解析によって明らかにした。本章の結果は環状遷移金属錯体を用いた反応系の特異なメカニズムの解明に大きく寄与するものである。

第四章「環状パラジウム触媒を用いた選択的カップリング反応システムの構築」では、遷移金属錯体を触媒に用いたカップリング反応を行い、本環状パラジウム触媒が鈴木カップリングや Heck 反応の触媒として機能することを明らかにした。ジハロゲン化アリールを基質とした鈴木カップリングにおいては、環状触媒の嵩高さを利用することで高選択的な一置換アリールピリジンの合成に成功した。さらに本環状触媒と塩化パラジウムを連続的に添加することで、非対称な置換基を有するジアリールピリジンのワンポット合成を達成した。一方、通常は β 付加体が得られる電子供与性のビニルエーテルを基質としたヘック反応において、 α 付加体のみが選択的に得られることを明らかにした。さらに、新規環状触媒として NCN 配位子を有するピンサー型パラジウム錯体の合成を行い、各種カップリング反応に対して触媒能を示すことを示すとともに、その反応機構について考察を行った。こうした環状触媒の隔てられた内孔空間を反応場として利用することで特異的な反応選択性を生み出すことができることを明らかにした。

第五章「二環性パラジウム錯体を用いたロタキサン架橋高分子合成への応用」では、第二章で合成した二環性環状錯体の内孔をビニルモノマーの重合反応場とするロタキサン架橋高分子(RCP)の新規合成法を提案し、様々なビニルモノマーを主鎖骨格に有する RCP の合成・物性評価を行うとともにロタキサンの架橋構造に起因する特異な膨潤挙動について述べた。配位結合性の相互作用を利用したトポロジカル架橋剤を用いることで、中間体である擬ロタキサン構造が重合反応中でも維持されたまま架橋反応が進行し、従来では多段階の操作が必要であった RCP 合成を一段階で達成することに成功した。得られた RCP は用いたビニルモノマーの種類を反映した物性を示し、モノマーとして用いた嵩高いストッパーモノマーの添加量は輪成分の移動距離に大きく関与し、輪成分の移動距離が大きいほど膨潤性が高くなることも明らかとした。

第六章ではこれまでに述べた研究成果を総括し、今後の展望について述べた。

以上のように、本研究では環状分子が構築する内孔を新奇な機能を創出する空間として用いることで数々の反応開発や物質創製を達成し、環状遷移金属錯体の大きな可能性を見出すことができた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	小川 真広		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	高田 十志和	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This paper described the synthesis of novel macrocycle complexes threaded on transition metal and the organic reactions utilizing those macrocyclic cavities as a reaction site to achieve the specific transformations based on their characteristic structure.

In chapter 2, palladium-containing macrocyclic complexes (PdMCs) and its dimer were synthesized and their molecular and coordination structures were studied by ^1H NMR and X-ray single crystal structure analysis. Specific molecular recognizing-ability of PdMCs was revealed by evaluating the size of guest molecule and the host-guest structural complex.

In chapter 3, the intramolecular hydroamination of an allylurethane catalyzed by the various cavity-sizes of PdMCs was carried out. In this reaction, the cavity size from macrocycle catalyst affected the size-recognition behavior and reaction rate. The present results clarified that the reaction rate was clearly controlled via both substrate uptake and product release steps of PdMCs.

In chapter 4, it was revealed that PdMC catalyzed Suzuki coupling and Heck reaction. In the reaction of Suzuki coupling, high selective synthesis of monoarylpyridine and one-pot synthesis of unsymmetrical diarylpyridine was achieved by using PdMCs.

In chapter 5, rotaxane cross-linked polymers (RCPs) with several vinyl polymers were synthesized using bismacrocycle complex, which was prepared in chapter 2, as a cross-linker. A unique swelling behavior derived from the rotaxane cross-linked structure was observed. One-pot synthesis of RCPs was achieved using topological cross-linker, which was maintaining the pseudorotaxane intermediate with vinyl monomer under radical polymerization condition. This strategy is versatile and reduces the process when comparing to a conventional synthetic path of RCPs. The obtained RCPs exhibited thermal properties corresponding to their respective polymer skeletons. Swelling ratio gradually increased with the decreasing amount of the steric comonomer units, indicating that the sliding ability of the movable cross-linker is strongly related to the swelling ability.

In chapter 6, the result of this thesis was summarized and the prospects of the future works were described.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).