

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	小川 真広	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	高田 十志和	教授	大塚 英幸	教授
	審査員	小坂田耕太郎	教授	道信 剛志	准教授
後藤 敬		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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。

第一章「緒論」では、既報の環状遷移金属錯体の構造並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ている。

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含有環状錯体並びにその二量体の合成と、それらの構造について述べている。ピンサー型配位子を環化し、パラジウム (II) を導入することにより、環状パラジウム錯体を比較的高収率で合成している。X 線結晶構造解析の結果より、環状錯体が環員数に対応した内孔サイズを持つことを明らかにするとともに、ピリジン構造を持つアリルウレタンとの錯形成を評価し、環状錯体に特有の分子認識能を明らかとしている。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対応する [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、その構成成分の運動性について評価している。

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、アリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化の触媒として機能する環状パラジウム錯体の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ている。環員数の異なる三種類の環状パラジウム錯体を用いるアリルウレタンのヒドロアミノ化反応を行い、対応するオキサゾリジノン体が定量的に得られることを示すとともに、この反応においては、基質となるアリルウレタンとの錯形成とヒドロアミノ化後の錯体の安定性が反応速度に関与していることを明らかにしている。得られた結果は低分子を基質とする環状遷移金属錯体による触媒反応であるが、基質を高分子とする反応のメカニズム解明にも大きく寄与するものと結論している。

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、パラジウム錯体が選択的な鈴木カップリング反応や Heck 反応の触媒として機能することを明らかにし、有機反応触媒としての有用性を述べている。ジハロゲン化アリーの鈴木カップリング反応においては、環状であることを利用した高選択的な一置換体生成を達成し、一置換アリーピリジンの合成に成功している。この選択性を利用し、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ている。一方、通常は β 付加体が選択的に得られる電子供与性のビニルエーテルを基質とした Heck 反応において、 α 付加体のみが選択的に得られることを見だし、環状触媒の新たな可能性を明らかにしている。さらに、新規環状触媒として窒素-炭素-窒素型配位子を有するピンサー型環状パラジウム錯体を合成し、各種カップリング反応に対して触媒活性を示すことを見だしている。このように、環状触媒の限られた内孔空間を反応場として活用することにより、特異な反応や高選択的反応が生まれる可能性がある」と論じている。

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)の新規合成法について述べている。少量の嵩高いビニルモノマーを含む汎用ビニルモノマーのラジカル重合系に、ビニルピリジン 2 分子が配位した二環性パラジウム錯体を架橋剤として加えることにより、ビニルポリマーを主鎖骨格に有する RCP を得ている。配位結合相互作用を利用した二環性架橋剤を用いることで、従来多段階の反応が必要であった RCP 合成を一段階で達成することに成功している。RCP の膨潤挙動や物性の評価から、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すこと、並びにコ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ている。

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ている。

これを要するに本論文は、環状遷移金属錯体の内孔空間の特徴を明らかにし、それを反応場とする効率的、選択的触媒反応や重合反応を達成し、環状遷移金属錯体の有用性を明らかにしたもので、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。