

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐藤 基
論文題目	Synthesis of Ligands Bearing Poly(ethylene glycol) Chains and Their Application in Catalysis (ポリエチレングリコール鎖を導入した配位子の合成と触媒反応への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位論文は、ポリエチレングリコール(PEG)鎖を導入した配位子の合成と触媒反応への応用に関する研究結果をまとめたものであって、序論を含む 6 章からなっている。</p> <p>序論では、遷移金属触媒反応における配位子開発、中でも PEG 鎖を利用した配位子の開発についてその研究背景を論じた。まず PEG とその類縁体の性質と利用、特に触媒反応における利用について具体例を挙げながら述べ、PEG の特徴と利用の現状について示した。続いて、遷移金属触媒反応における配位子の役割と新規配位子開発の重要性について述べた。ここでは PEG を利用した配位子とその触媒反応への適用に関する研究の発展状況について例を上げながら述べ、現状における問題点を示した。最後に本研究の鍵となる、PEG を置換基として導入した配位子の触媒反応への適用について、PEG 鎖の導入が触媒活性に与える影響に注目している先行研究について例を挙げながら整理し、その概要を示すとともに、本研究の目的と指針をまとめた。</p> <p>第 1 章では、PEG 鎖をもつ含窒素複素環カルベン配位子を設計し、その前駆体であるイミダゾリウム塩の合成法を確立した。目的の前駆体は質量分析および NMR により同定し、その MALDI-TOF-MS スペクトルは PEG 鎖に由来する分子量分布を示すことを確認した。この前駆体と塩基を反応させることで得られる含窒素複素環カルベンを配位子とするパラジウム錯体は、反応性の乏しい塩化アリールを基質とした宮浦-石山ホウ素化反応において高い触媒活性を示すことを明らかにした。また、塩化アリールとアリールボロン酸の鈴木-宮浦カップリング反応においても開発した配位子を用いる触媒系は有効であり、対応するカップリング体を高収率で与えた。計算化学的手法により求めた触媒の安定構造より、配位子に導入した PEG 鎖は反応系中で柔軟かつかさ高い特異な構造をもつ置換基として機能しうることを示した。PEG 鎖が触媒の失活を抑制しつつ、不安定だが活性なパラジウム種を保護していることが高活性の理由として推測される。</p> <p>第 2 章では、PEG 鎖を 3 本導入したカルボン酸を設計し、その合成法を確立した。予め 4 級の炭素をもつペンタエリスリトールを出発原料として利用することで、合成が困難な α 位が 3 級のカルボン酸の合成を効率的なものとし、目的のカルボン酸を収率良く得ることが出来た。特に、精製が困難な最も長い PEG 鎖を導入したカルボン酸について、イオン交換樹脂を用いることで精製が可能であることを示した。合成されたカルボン酸は ESI-HRMS および NMR により同定され、目的の化合物がたしかに合成出来ていることを確認した。計算化学的手法により目的のカルボン酸の安定構造を求めると、カルボン酸に導入した PEG 鎖は柔軟かつかさ高い置換基としてカルボキシル基を覆う特異な構造をとることが示され、合成したカルボン酸のカルボキシレート配位子としての触媒反応における利用の可能性を示した。</p> <p>第 3 章においては、第 2 章において合成したカルボン酸をカルボキシレート配位子とし</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐藤 基
------	---------	----	------

て触媒反応へ応用し、触媒活性に与える影響について研究した。カルボン酸から得られるカルボキシレートは、配位子として広く用いられており、触媒反応における利用も数多く報告されている。モデル反応として、銅を触媒とした空気下でのアリールボロン酸とアニリンの酸化的カップリング反応を選択し、これに合成した PEG 鎖をもつカルボン酸を適用したところ、PEG 鎖が長くなるほど収率が向上することを見出した。また、パラジウムを触媒とした 1-フェニルエタノールの空気酸化反応にも合成したカルボン酸を適用したところ、PEG 鎖を導入したカルボン酸を用いることで触媒活性が向上することを示した。これらの効果は PEG 鎖をもたないカルボン酸と PEG 化合物の単なる混合系では得られておらず、PEG 鎖を導入したカルボン酸およびそのカルボキシレートが配位子として機能し、PEG 鎖の導入により触媒活性が向上していることを示した。

第 4 章においては、ピリジン環の 2 位、3 位、4 位の各置換位置に様々な長さの PEG 鎖を一本導入したピリジン配位子を設計し、合成法を確立し、それらを同定した。ピリジン骨格は金属に対する配位能が比較的強いことが知られており、広く利用されている。設計したピリジンはすべて市販の化合物から 1 段階で合成可能であり、2 位および 4 位に対しては芳香族求核置換反応、3 位に対しては光延反応を用いて導入することでそれぞれ合成した。これら合成した PEG 置換ピリジン配位子のパラジウムとの錯形成について、3 位および 4 位で置換したピリジン配位子については、PEG 鎖の長さに関わらず錯体を形成していることを、単結晶 X 線構造解析および NMR による分析により確認した。2 位で置換したピリジン配位子については、パラジウムと安定な錯体を形成しないことが分かった。計算化学的手法により長い PEG 鎖をもつピリジン配位子の安定構造を求めると、PEG 鎖はその柔軟な構造により折りたたまれた構造を取り得ることが明らかとなった。すなわち、一本の PEG 鎖でもかさ高い置換基として機能しうることを示され、合成したピリジン配位子の触媒反応における利用の可能性を示した。

第 5 章においては、第 4 章において合成した PEG 鎖を導入したピリジン配位子を触媒反応へと応用し、触媒活性に与える影響について研究した。ピリジン配位子は酸化に耐性をもつことから、酸化的な触媒反応においてよく利用されている。そこでモデル反応として、パラジウムを触媒とする 1-フェニルエタノールの酸化反応における、3 位および 4 位に様々な長さの PEG 鎖を導入したピリジン配位子の影響について調査した。その結果、4 位に PEG 鎖を導入した場合について、PEG 鎖が長くなるにつれて触媒活性が向上することを確認した。さらに、パラジウムを触媒とした臭化アリールとアクリル酸エステルとの Mizoroki-Heck 反応においても、同様に長い PEG 鎖を導入したピリジン配位子が収率を向上させる傾向がみられた。導入された PEG 鎖の柔軟でかさ高い特異な構造が、触媒を失活から防いでいると考えられる。