

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 吉富 哲志

論 文 題 目 **Synthesis and Properties of Transition Metal Complexes
Bearing Low Valent Carbon Ligands**

(低原子価炭素配位子を有する遷移金属錯体の合成と性質)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教授 博士(工学) 伊丹 健一郎

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教授 博士(工学) 山口 茂弘

委 員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(工学) 齋藤 進

論文審査の結果の要旨

遷移金属の高酸化数状態を経ることで炭素-ハロゲン結合や炭素-酸素結合といった特異な結合形成が可能になることが知られている。しかしながら、高酸化数状態を安定化しうるモノアニオン性 2 座配位子の還元的脱離が進行するため、その応用はモノアニオン性 2 座配位子の官能基化に限られている。したがって、遷移金属の高酸化数状態の安定化及び触媒的な応用を目指す上で、中心金属への強固な配位が可能な中性かつ高電子供与性配位子の創製が望まれている。N-ヘテロ環カルベン (NHC) はその有力な候補だが、申請者は NHC の中でも特に強い電子供与能を示すピリジン骨格カルベン種であるピリジリデンに着目した。すなわち、ピリジリデンを電子供与性配位子の部分構造とすることで、これまでにない強い電子供与が可能な配位子の創製が期待できる。本申請者はピリジリデン骨格を有する新規電子供与性 2 座配位子及び単座配位子の研究を行った。

第一章では、2 座ピリジリデン配位子の合成及び錯形成について論じている。2 座ピリジリデン配位子は中性かつその強固な配位により配位子自体の還元的脱離が起こりにくいいため、高酸化数状態を経る反応に理想的な配位子であるといえる。申請者は、炭素-塩素結合を有する配位子前駆体を合成し、炭素-塩素結合の酸化的付加による単座配位錯体の合成、続く分子内炭素-水素結合開裂反応により目的とする 2 座ピリジリデン配位子を有するパラジウムとニッケル錯体の合成及び X 線結晶構造解析に成功した。

第二章では、2 座ピリジリデン配位子を有する高酸化数状態のパラジウム種の発生について論じている。はじめに量子化学計算を行った結果、2 座ピリジリデン配位子を用いた場合に、これまでに報告されている中性 2 座配位子よりも高酸化数状態のパラジウムの発生が有利に進行することが示唆された。次に 2 座ピリジリデン配位子を有するパラジウム錯体に対して酸化剤を作用させることで、パラジウムの高酸化数状態の発生を試みた。その結果、パラジウム 4 価やパラジウム 3 価を経由し、2 座ピリジリデン配位子の還元的脱離が進行したと考えられる生成物が得られた。以上の結果はサイクリックボルタンメトリー測定によって不可逆な酸化波が観測されたこととも良い一致を示しており、2 座ピリジリデン配位子の電子的性質及び高酸化数状態のパラジウム種における挙動に関する知見が得られた。

第三章では、0 価二配位炭素化合物であるカルボジピリジリデン配位子の合成及び錯形成について論じている。0 価炭素化合物であるカルボジカルベンは 2 つの非共有電子対による高い塩基性を示すことが知られており、その電子供与性及び特異な構造は多くの化学者を魅了してきた。申請者は、新しいカルボジカルベンとしてカルボジピリジリデンを設計し、2-ピリジリデン及び 4-ピリジリデン骨格を有するカルボジカルベンの遷移金属錯体の合成に成功した。また、カルボジ (4-ピリジリデン) パラジウム錯体については X 線結晶構造解析を行い、カルボジ (4-ピリジリデン) 配位子の大きく屈曲した構造及び強い電子供与を明らかにした。

以上、本申請者は NHC として強い電子供与能を有するピリジリデンに着目し、2 座ピリジリデン配位子及び単座カルボジピリジリデン配位子を有する遷移金属錯体の合成を行った。本研究によって得られた知見は、高電子供与性の低原子価炭素配位子の設計及び遷移金属の高酸化数状態の安定化を目指す上で非常に重要なものであるといえる。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。