

氏 名	水 崎 智 照
学 位 の 種 類	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 9240 号
学位授与年月日	令和元年5月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	

*N*-ヘテロ環状カルベン-パラジウム錯体固定化触媒に関する研究

主 査	筑波大学 准教授(連携大学院)	博士(理学)	崔 準哲
副 査	筑波大学 教授	理学博士	木島 正志
副 査	筑波大学 教授	博士(工学)	神原 貴樹
副 査	筑波大学 教授	博士(工学)	藤谷 忠博
副 査	筑波大学 准教授	博士(理学)	桑原 純平

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、均一系触媒と不均一系触媒の両方の特徴を兼ね備えた錯体固定化触媒の研究について、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) の窒素上置換基の嵩高さを活かした担体への固定化設計の観点から、検討を加えたものである。

第一章では、錯体固定化触媒および C-N カップリング反応における研究の概観、並びに従来の *N*-ヘテロ環状カルベン固定化触媒の合成から想起される課題設定について述べ、本論文の目的が明記されている。本論文で対象とされた *N*-ヘテロ環状カルベン固定化触媒での従来の研究事例とその問題点を提示して、4 位炭素(バックボーン炭素と呼ばれる)を担体との結合点として利用する狙いが述べられている。この着想により、NHC 配位子の特徴である窒素上置換基の嵩高さを活かした具体的な触媒設計(デザイン)が考案され、各章における研究内容が記述されている。

第二章では、代表的な NHC 配位子である IPr のバックボーン炭素に各種シリル基を導入し、これを配位子とした IPr<sup>Si</sup>-Pd 錯体触媒の合成を行っている。シリル基導入による電子効果を検証するため TEP 測定を行い、ケイ素原子上の置換基によってその効果が電子供与性から電子求引性まで様々に変化することを明らかにしている。また NHC バックボーン炭素に導入されたシリル基の電子効果が、論文既知である Hammett の置換基定数と強い相関関係にあることを実験によって明らかにしている。これを受け著者は、C-N カップリング反応を対象に触媒活性評価を実施し、バックボーン炭素ヘトリメチルシリル基などの電子供与性シリル基を導入することで、既存の(NHC)Pd 錯体触媒と比較して大幅に触媒活性が向上

することを明らかにしている。第三章では、IPr のバックボーン炭素にトリエトキシシリル基を導入した  $\text{IPr}^{\text{Si(OEt)}_3}\text{-Pd}$  錯体触媒のシリカ担体への固定化を行っているが、担体上のシラノール基と  $\text{IPr}^{\text{Si(OEt)}_3}\text{-Pd}$  錯体触媒の間でプロト脱シリル化反応が生じ、固定化には到らないことを実験により検証している。著者は本結果の理論的な考察から合成戦略を修正し、担体をポリスチレン樹脂、 $\text{IPr}^{\text{Si}}\text{-Pd}$  錯体触媒のシリル基をジメチルクロロシリル基へと変更することで、固定化に関して再度検証を実施している。その結果、ボトムアップ法では  $\text{IPr}^{\text{Si}}$  修飾担体は合成できたものの、その合成過程においてカルベン炭素がプロトン化されたイミダゾリウム塩が生成し、続く Pd 錯化が進行しないことを明らかにしている。一方トップダウン法では、 $\text{IPr}^{\text{Si}}\text{-Pd}$  錯体触媒の触媒構造を維持したまま担体への固定化が実現し、 $\text{IPr}^{\text{Si}}\text{-Pd}$  錯体固定化触媒が合成可能なことを、各種機器分析による解析を行うことで検証している。本検証から著者は、NHC のバックボーン炭素を結合点としシリル基を介した担体への固定化設計には、トップダウンによる固定化法が適していると述べている。第四章では合成した  $\text{IPr}^{\text{Si}}\text{-Pd}$  錯体固定化触媒の触媒性能を考察すべく、C-N カップリング反応を実施している。その結果、バックボーン炭素への電子供与性シリル基導入による活性向上効果が  $\text{IPr}^{\text{Si}}\text{-Pd}$  錯体固定化触媒においても同様に機能していることを明らかにしている。また反応後の残留 Pd 量が  $<1\sim 2$  ppm となる解析結果に着目し、反応後の触媒を詳細に調査したところ、固定化 NHC 配位子から脱離した Pd が Pd(0)粒子 (Pd ブラック) となり担体上に再担持していることを実験により明らかにしている。著者は得られた知見を考察し、反応終了後、新たに Pd 源を追加することで  $\text{IPr}^{\text{Si}}\text{-Pd}$  錯体固定化触媒の活性部が再生し、複数回にわたって C-N カップリング反応が進行可能な再利用法を確立するに到っている。

本論文は、これらの研究成果から C-N カップリング反応における触媒使用量の削減、および反応後の精製工程の省力化などが実現可能となることを提起して実証したものである。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、均一系触媒と不均一系触媒の両方の特徴を兼ね備えた錯体固定化触媒の研究において、N-ヘテロ環状カルベン (NHC) の窒素上置換基の嵩高さを活かした担体への固定化を設計し、通常では実現しがたい反応性の向上を発揮する手法と、その反応機構の考察を加えたものとして、意義があると評価できる。それゆえ本論文で研究対象とされた錯体固定化触媒は工業的価値が高く、学術面のみならず、産業面においても重要なものである。さらに、近年重要視される“グリーンケミストリー”に必須となる固定化触媒の高度化を狙い、通常の合成反応で使用される NHC 配位子を単に固定化するのではなく、NHC のバックボーン炭素修飾が触媒活性に及ぼす電子的効果を考察した上で、その構造的特徴を活かすことのできる触媒設計を実行することが開発の鍵となることを提起し、その実例を示していることは、今後の錯体固定化触媒開発研究にとって意義があるものと認められる。

公開発表会における論文の説明は、専門性の異なる研究者にとっても明快であった。また質疑においては、第二章の内容では、実測した TEP 値に基づき、シリル基の電子特性が触媒活性に強く寄与することを明快に説明し、反応の律速段階が酸化的付加であることにまで言及した。第三章の内容では、担体と金属活性部を繋ぐリンカーの長短に際し、従来報告の考察から、担体表面との不要な相互作用回避を想定した設計戦略であることを述べた。第四章では、触媒繰り返し使用に際し、反応後のパラジウム活性

種の安定性向上という観点から、例えば NHC によるバイデンテートな触媒設計の可能性に言及し、議論を展開することができた。総括として、*N*-ヘテロ環状カルベン-パラジウム錯体固定化触媒を利用した C-N カップリング反応システムの実用性についても述べており、博士論文の発表、ならびに、質疑応答の内容は博士(工学)として十分な水準にあると認められた。

#### 〔最終試験結果〕

平成 31 年 4 月 11 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者の論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、筆者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。