

# 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

## (博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 <b>701</b> 号	氏名	真 田 昭 平
最 終 試 験 担 当 者		主 査 委 員	隅 本 倫 徳
		審 査 委 員	堀 憲 次
		審 査 委 員	比 嘉 充 二
		審 査 委 員	鬼 村 謙 二
		審 査 委 員	西 形 孝 司
【論文題目】			
Pd 錯体を用いた触媒反応及び有機触媒を用いたリビングラジカル重合反応の反応機構に関する理論的研究 (Theoretical study on the mechanism for catalytic reactions using Pd complexes and living radical polymerization using organic catalysts)			
【論文審査の結果及び最終試験の結果】			
<p>触媒とは、「少量で化学反応の反応速度を促進させる」および「活性化エネルギーを低くする作用と持ち、それが存在することにより新たな原子の組換え経路を作り出す」物質と定義されるものであり、近年の化学工業に欠くことのできないものとして、活発に研究されている。また触媒は、その配位子や置換基の組み合わせにより触媒能が変化するため、収率やターンオーバー数などの性能の向上を目指した触媒の改良が広く行われている。これまで触媒の改良は主に化学者の経験と知識を駆使して実験のみで行われている。しかしながら、この方法では再現性を含めた何通りもの実験を行うため、膨大な時間と費用が必要になる等の問題点がある。申請者は、これらの問題点を改善するために事前に反応性の予測が出来る計算化学に着目し、計算化学と実験を併用する併用法を用いることで効率よく触媒の改良が行えると考えた。計算化学では、提案された数種類の新規触媒に対して反応機構を探索し、反応性の高いものからランキングをつける。その後、ランキング上位の触媒から順に実験(合成および反応)を行うことで、触媒改良にかかる時間が約 0.6 倍に減少すると同時に、費用も大幅に減額できると推算される。本論文では、この併用法を適用した触媒の改良を目指すために、現在触媒として多く使用されている有機金属触媒と有機触媒を取り上げ、これらを用いた化学反応に対して計算化学による反応機構の解析を行うとともに、触媒能の評価や新規触媒の提案などを行った成果をまとめたものである。</p> <p>第一章では、研究の背景と課題の重要性を記述し、これまでに報告されている関連研究の概要を紹介し、本研究の目的を述べている。</p> <p>第二章では、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール骨格を有する 3 種類の 2-(2-ピリジル)ベンゾアゾール配位子(L)を持つ Pd 錯体(1)を用いた Heck 反応について反応活性種、配位子効果、触媒サイクルの反応機構の検討を行った。触媒活性種は、1 と反応基質との反応により得られる 4 配位錯体 PdLPhBr(5)であることを明らかにした。この反応の律速段階は C-Cl の還元的脱離で、その活性化自由エネルギー(<math>\Delta G^\ddagger</math>)は 38.7 kcal/mol と計算された。また、我々は、5 を活性種とした触媒サイクルの反応機構について検討した。この反応は、初めに 5 にエチレンの付加、挿入反応が進行した後、<math>\beta</math> 水素脱離が進行するとともにスチレンの脱離が起こる。その後、Ph-Br の接近、H-Br の脱離、Ph-Br の酸化的付加反応が進行し 5 が再生されることでサイクルが回る。本研究から、N-N, P-P 等の二座配位子を用いた Heck 反応の触媒サイクルは、Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup>ではなく Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>II</sup> で進行する可能性が高いことを示した。また、ベンゾイミダゾール骨格を有した Pd 錯体を用いた場合、反応途中で Pd-N 結合が切れた中間体はベンゾイミダゾール基が 180°回転し、Br-H 間の相互作用により安定化</p>			

に寄与するという配位子の特徴を見出した。

第三章では、アリエステルのアシル化反応についてアシルシラン(1Si)、アシルスタナン(1Sn)とアリルトリフルオロ酢酸エステル(2CF<sub>3</sub>)及びアリル酢酸メチルエステル(2CH<sub>3</sub>)との反応性の違いと反応機構の詳細について検討した。触媒サイクルの反応機構は7つの素反応で構成されていることを明らかにした。またこの反応の律速段階は SnMe<sub>3</sub> または SiMe<sub>3</sub> の O 原子への求核攻撃であり、そのΔG<sup>‡</sup>は 1Sn と 2CF<sub>3</sub>、1Si と 2CF<sub>3</sub>、1Si と 2CH<sub>3</sub> の組み合わせでそれぞれ 27.1、39.1、30.1 kcal/mol と計算された。どの組み合わせでも本反応は進行すると考えられるが、実験では、1Si と 2CH<sub>3</sub> を用いた反応は全く進行しない結果が報告されている。この反応性の違いは、触媒反応ではなく、活性種生成の安定化エネルギーによるものであることを見出した。

第四章では、メタクリル酸ヨージド(P-I)とトリエチルアミン(TEA)、テトラメチルグアニジン(TMG)、チオフェン(TIO)の三種類の有機触媒を用いた新たなリビングラジカル重合として報告された可逆的錯形成媒介重合(RCMP)反応に対して、反応機構の解析を行っている。従来提唱されているホモリティック解離機構について解析を行ったところ、常温で進行するには高すぎるエネルギーであったため反応は進行しないことが明らかとなった。一方、ラジカル生成機構では、触媒から電子移動反応が起こり、アニオンラジカルとカチオンラジカルを経由してラジカルが生成する過程がスムーズに起こることを見出した。この結果から、この反応は1電子移動機構で進行し、重合制御にはヨウ素の濃度が重要であることを示した。また、本章で取り扱ったリビングラジカル重合の反応機構に関して、計算化学を用いて行った研究例はこれまで無く、初めての試みであった。

第五章は、以上の成果を総括している。

公聴会では約20名の参加があった。発表における主な質問内容は、分子構造と安定性の関連性、計算化学の自由エネルギー差と実験の収率における関係性、高分子化学における計算化学の適応例、計算結果の定量的な比較、に関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである(関連論文 計3編、うち査読付3編)。

- 1) 眞田昭平、黒田隆明、隅本倫徳、堀 憲次、“N-N二座配位パラジウム(II)を用いた Heck 反応の触媒サイクルと配位子効果に関する理論的研究”、*J. Comput. Aided Chem.*, **2015**, *16*, 30–38
- 2) S. Sanada, M. Sumimoto, K. Hori, “Theoretical Study on Pd-Catalyzed Acylation of Allylic Esters with Acylsilanes and Acylstannanes”, *Int. J. Org. Chem.*, **2015**, *5*, 246–255
- 3) A. Goto, S. Sanada, L. Lei, K. Hori, “Theoretical and Experimental Studies on Elementary Reactions in Living Radical Polymerization via Organic Amine Catalysis”, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 2511–2517