



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design, Synthesis and Applications of Dumbbell-Shaped Bipyridines as Ligands for Transition Metal Catalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	金, 容俊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14457号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81393
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yongjoon_Kim_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 金 容俊

審査担当者	主査	教授	谷野 圭持
	副査	教授	澤村 正也
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	准教授	清水 洋平

学 位 論 文 題 名

Design, Synthesis and Applications of Dumbbell-Shaped Bipyridines as Ligands for
Transition Metal Catalysis
(ダンベル型ビピリジン配位子の設計、合成および 遷移金属触媒反応への応用)

2,2'-ビピリジン (bpy)、1,10-フェナントロリン (phen) およびそれらの環置換体は、N、N'-二座配位子として遷移金属触媒に広く用いられている。金属錯体のより良い触媒性能を得るために、bpy および phen 配位子は立体的および電子的に異なる様々な置換基を導入することによって修飾されてきた。そのため立体的効果が大きい N- α 位 (bpy の C6、C6'、phen の C2、C9 位) や電子的効果が大きい N- γ 位 (bpy の C4、C4' および phen の C4、C7) の修飾された配位子がしばしば用いられており、一般的には立体的・電子的効果が弱い N- β 位 (bpy の C5、C5' および phen の C3、C8) での配位子修飾の例は比較的になかった。そのような従来のビピリジンおよびフェナントロリン配位子には、その重要性にも関わらず未だ解決されていない二つの重要な問題が残されていた。一つ目は複数の配位子が一つの金属に配位してしまい、触媒活性種の存在比が低下する問題であり、二つ目は触媒活性種間の望ましくない二金属反応が起きてしまう問題である。著者は、N- β 位置にかさ高い置換基を導入することによって、ダンベルのような形を持つビピリジンおよびフェナントロリン配位子を開発し、それらの問題を解決しようとした。

第1章では、そのような配位子の設計、合成、および Ni 錯体への配位挙動の詳細について述べている。著者は、ダンベル構造の配位子においては、かさ高い置換基が触媒空間の外側に位置するため触媒反応を阻害しないが、遠隔の立体的障害により上述の二つの問題を抑制できると想定した。そこで、N- β 位にトリアリールメチル基や 2,6-ジベンズヒドリル-4-メチルフェニル基などのかさ高い置換基を導入したダンベル型配位子を設計・合成し、滴定に伴う UV 吸収スペクトルの分析によって、ダンベル型 bpy、phen 配位子が明確な 1:1 錯化挙動を示すことを確認した。

第2章では、ダンベル型のビピリジンとフェナントロリン配位子が、Ni 触媒クロスカップリングや Ni / 光共同触媒系脱炭酸カップリング反応などの代表的な Ni 触媒反応において高い性能を示し、これら Ni 触媒反応における Ni-N、N'-キレート配位子の 1:1 錯体形成の有効性を実証した。

これを要するに、著者は有機合成における触媒反応設計の新しい指針を示すとともに新たな概念を提供する画期的な成果をあげたものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。