

氏名 (本籍)	河戸 勇磨 (三重県)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第527号
学位授与日付	平成29年6月30日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Imidazo[1,5- <i>a</i> ]pyridin-3-ylidenes as $\pi$ -Accepting N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Characterization for Catalytic Transformations
学位論文審査委員	(イミダゾ[1,5- <i>a</i> ]ピリジンを主骨格として持つ含窒素複素環カルベンの合成と応用)
	(主査) 教授 村井 利昭
	(副査) 教授 海老原 昌弘 准教授 芝原 文利

### 論文内容の要旨

河戸勇磨氏は、縮環型含窒素複素環化合物であるイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンから誘導される、含窒素複素環カルベンについて、まず、様々な置換基を持つ誘導体を網羅的に合成し、それらの遷移金属錯体を導くことにより、カルベンの電子的性質を評価していった。具体的には、ロジウム-カルボニル錯体を導き、赤外吸収スペクトル測定により置換基の変化によるカルボニル伸縮振動の変化の様子や、NMR スペクトルによりカルベン炭素やカルボニル炭素上の電子密度の変化の様子を系統的に解析し、さらに X 線結晶構造解析による実際の分子中の結合長の比較、対応するセレン付加体の NMR や X 線結晶構造解析での同様の議論から、このカルベンが、従来の含窒素複素環カルベンにはない高い電子受容性を示す配位子になり得ることを明らかにした。さらに、分子軌道計算による分子軌道変化を考察した結果、それらカルベンは縮環型構造に由来する分子軌道の特徴から、従来の含窒素複素環カルベンにはない新たな受容性軌道を獲得することを見つけた。この受容性軌道は、カルベン炭素上だけでなく、縮環したピリジン環上にも大きく広がっているため、電子を受け入れる際に大きな安定化効果が期待できるものである。得られた錯体の特徴を基に、電子受容性の配位子が効果的である触媒反応として、カルボニル化合物の水素移動型還元とフェニルアセチレンの重合反応を取り上げ、それぞれの触媒活性を精査した。結果として、それぞれの反応において、ここで誘導したカルベン錯体は、これまで報告されてきた例と比較し、格段に高い触媒活性を示すことを明らかにした。

### 論文審査結果の要旨

委員会は、四章からなる論文内容について、独自性・新規性・進歩性の観点から内容を精査した。その結果、イミダゾ[1,5-*a*]ピリジルカルベンの系統的合成とそれらの特性を精査していくことにより、縮環型の含窒素複素環カルベンが受容性カルベン配位子として働くことを世界で初めて明らかにし、今後の錯体触媒配位子設計指針に一石を投じる重要な内容になった。これらの成果をまとめた博士論文は、博士の学位を授与するのに十分であると判定した。

### 最終試験結果の要旨

以上、提出された学位論文、ならびに公聴会での質疑応答の結果、本論文は博士の学位に相応しい内容を有しており、河戸氏自身博士の学位に相応しい資質を有していることが認められた。よって、最終試験の結果を合格とした。

1-Substituted-imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidenes as Highly Efficient Ligands for Rh- and Ir-catalyzed Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds, Koto, Y.; Shibahara, F.; Murai, T. *Chem. Lett.* **2016**, 45, 1327-1329.

Imidazo[1,5-*a*]pyridin-3-ylidenes as  $\pi$ -Accepting Carbene Ligands: Substituent Effects on Properties of N-Heterocyclic Carbenes

Koto, Y.; Shibahara, F.; Murai, T. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 1810-1820.