

氏 名	BIKASH DEV NATH
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第 6 0 5 6 号
学位授与の日付	2 0 1 9 年 9 月 2 5 日
学位授与の要件	自然科学研究科 応用化学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)
学位論文の題目	Novel Macrocyclic Multinuclear Ni(II) and Zn(II) Complexes for Catalytic CO <sub>2</sub> Conversions (触媒的 CO <sub>2</sub> 変換のための新規大環状多核ニッケル錯体と亜鉛錯体)
論文審査委員	教授 依馬 正 教授 高井和彦 教授 菅 誠治 講師 高石和人
<b>学位論文内容の概要</b>	
<p>In this thesis, novel macrocyclic multinuclear Ni(II) and Zn(II) complexes for catalytic CO<sub>2</sub> conversions are presented. Synthesis of metal catalysts for effective CO<sub>2</sub> fixations is an exciting research area. Especially, the development of a multitask metal catalyst for CO<sub>2</sub> fixations is a challenging theme. The macrocyclic multinuclear Ni(II) and Zn(II) complexes presented here are rare examples of multitask catalysts for different CO<sub>2</sub> fixations. The initial target of this research was to successfully synthesize several multinuclear metal complexes and to characterize their structural features.</p> <p>With this target, unique macrocyclic multinuclear Ni(II) and Zn(II) complexes were synthesized by the self-assembly of binaphthyl-bipyridyl ligands (L) and metal acetate hydrates. The novel macrocyclic complexes possess interesting structural features, and they showed different static and dynamic structures in the solid state and in solution, respectively, which were confirmed by X-ray analysis, COSY, NOESY, VT <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MALDI-TOF-MS, UV-Vis, and CD spectra. DFT calculations were also carried out. X-ray analysis revealed that these complexes consisted of an outer ring (Zn<sub>3</sub>L<sub>3</sub> or Ni<sub>3</sub>L<sub>3</sub>) and an inner core (Zn<sub>2</sub> or Ni). In the Zn(II) complex, the inner Zn<sub>2</sub> part rotated rapidly inside the outer ring in solution on an NMR time scale. On the other hand, a unique polymorphism was observed for Ni(II) complexes.</p> <p>The second purpose of this work was to explore the catalytic activity of the metal complexes for CO<sub>2</sub> fixations. The multinuclear Ni(II) and Zn(II) complexes were tested for the conversions of epoxides and CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates in the presence or absence of a co-catalyst. Both Ni(II) and Zn(II) complexes exhibited appreciable catalytic activity, and the Ni(II) and Zn(II) complexes (0.1 mol%) provided a product in 97% and 70% isolated yields, respectively. The catalytic activity of the Ni(II) complex was higher than that of the Zn(II) complex, and the former showed a modest enantioselectivity as well.</p> <p>Temperature-switched <i>N</i>-formylation/<i>N</i>-methylation of amines with CO<sub>2</sub> and hydrosilane was also studied. The Zn(II) complex showed excellent catalytic activity and selectivity for the <i>N</i>-formylation/<i>N</i>-methylation of amines with CO<sub>2</sub> in the presence of PhSiH<sub>3</sub> under solvent-free conditions. The reaction of <i>N</i>-methylaniline with CO<sub>2</sub> and PhSiH<sub>3</sub> in the presence of only 0.5 mol % catalyst at 30 °C provided the <i>N</i>-formylated product in 99% yield, while the reaction at 100 °C gave the <i>N</i>-methylated product predominantly.</p>	

## 論文審査結果の要旨

「触媒的CO<sub>2</sub>変換のための新規大環状多核ニッケル錯体と亜鉛錯体」について、学位論文と公聴会（学位論文発表会）に基づいて学位審査を実施した。その結果を以下のとおり報告する。

3,3'-位に2,2'-ビピリジル基を有するビナフチル化合物を配位子として用い種々の金属イオンと錯形成反応を試みたところ、酢酸ニッケルならびに酢酸亜鉛を用いた場合に収率良く金属錯体が得られることが分かった。X-線結晶構造解析によりこれらの金属錯体がそれぞれ大環状4核ニッケル錯体と大環状5核亜鉛錯体であることが明らかになった。いずれも3つの配位子と3つの金属イオンからなる大環状骨格の内部に単核ニッケル錯体または二核亜鉛錯体が内包されたユニークな構造をしており学術的価値が高い。X-線結晶構造解析に加えて、一次元・二次元NMRやMALDI-TOF-MSスペクトルなどの各種分光学的手法を用いて、それらの大環状多核金属錯体の静的・動的構造を明らかにした。

次に、これらの多核金属錯体に触媒活性があるかどうか精査したところ、2種類の二酸化炭素固定化反応に対して触媒活性を示すことを見出した。二酸化炭素とエポキシドから環状炭酸エステルを合成する反応では無溶媒で触媒活性を示し、触媒の再利用も可能であった。120℃では錯体単独（共触媒なし）でも反応が進行する珍しい例である。また、二酸化炭素とヒドロシランを用いた第二級アミンの*N*-官能基化反応も触媒することが分かった。興味深いことに温度制御だけで*N*-メチルアニリンの*N*-ホルミル化または*N*-メチル化反応が選択的に進行した。30℃では*N*-メチルホルムアニリドを選択的に与え、100℃では*N,N*-ジメチルアニリンを選択的に与えた。基質適用範囲も比較的広いことが実証された。

以上のように、新規な大環状多核ニッケル錯体と亜鉛錯体の合成・構造・触媒特性、とくに、CO<sub>2</sub>変換触媒活性について詳しく研究されており、学位授与に値する優れた研究である。