

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	プロテックアミン部位をもつC - Nキレートイリジウムおよびロジウム錯体の合成と水素移動触媒系の開発
Title(English)	
著者(和文)	佐藤康博
Author(English)	Yasuhiro Satou
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10452号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:桑田 繁樹,田中 健,三上 幸一,村橋 哲郎,高尾 俊郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10452号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論 文 要 旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第	号	氏 名	佐藤康博
<p>(要 旨)</p> <p>プロティックアミン配位子をもつ遷移金属錯体は、金属と配位子による協働的なプロトンとヒドリドの授受が可能な協奏機能触媒として知られている。本論文では、ベンジルアミン類のシクロメタル化反応により得られるC-Nキレート錯体が、高いプロトン受容能とヒドリド求核性を示すことに着目し、高度な選択性と新たな反応性に基づく還元触媒系の構築を目指した。</p> <p>第1章「序論」では、不飽和化合物の還元反応に関連する協奏機能触媒について概説し、高い還元能力を有する遷移金属錯体を用いる触媒系について最近の研究動向を示した。さらに、高い還元力をもたらす触媒設計として、炭素-金属結合をもつC-Nキレート錯体に焦点を当て、その合成と性質に関する研究背景について述べた。</p> <p>第2章「水素移動触媒と酵素の複合触媒系による第2級アルコールの動的速度論的光学分割」では、アキラルなC-Nキレートアミド錯体による光学活性な第2級アルコールのラセミ化反応を応用し、エステル化酵素との複合化によるキラルアルコールの動的速度論的光学分割に適用した。アルコールのラセミ化反応についてはアミドロジウム錯体が高い活性を示すのに対して、固定化リパーゼによるエナンチオ選択的なエステル化反応と組み合わせた動的速度論的光学分割では、アシル供与体として酢酸フェニル、酵素としてアクリル樹脂に担持した <i>Candida antarctica</i> lipase B、ラセミ化触媒としてC-Nキレートアミドイリジウム錯体を用いる組み合わせが良好な結果を与えた。本触媒系で副生するフェノールがラセミ化触媒活性に及ぼす影響を検証した結果、アミド錯体はフェノールと反応し、フェノキシ(アミン)を与えるものの、酵素や酢酸フェニルとの共存が可能であることがわかった。</p> <p>第3章「不斉水素移動還元触媒として機能する光学活性C-Nキレートイリジウム錯体の合成とその性質」では、光学活性なベンジルアミン骨格をもつC-Nキレートイリジウム錯体を設計し、芳香族ケトンの不斉水素移動型還元反応への適用を試みた。その結果、アミノ基のα位に中心性不斉をもつベンジルアミン類から誘導されるアミドイリジウム錯体では、不斉点近傍の置換基の違いによって、単核アミド錯体とアミド架橋二核錯体を選択的に合成できた。これらの反応性は大きく異なり、2-プロパノールを水素源とするアセトフェノンの不斉水素移動型還元反応において、単核アミド錯体が高い活性を示した。また、単核アミド錯体は2-プロパノールと反応し、金属中心の立体配置が異なるジアステレオマー混合物としてヒドリド(アミン)錯体が得られた。そこで、ヒドリド(アミン)錯体の金属中心のキラリティーを制御し、エナンチオ選択性の向上を図る目的で、光学活性なベンジリックジアミンにより集積化された二核錯体の合成を試みた。2,3-ジフェニルピペラジンのダブルシクロメタル化を経るヒドリド(アミン)錯体は単一のジアステレオマーを与え、アセトフェノンの還元反応では生成物の光学純度は最大86% eeに達した。一方、2,3-ジフェニルピペラジンを同じように部分構造としてもつ単核ヒドリド(アミン)錯体はジアステレオマー混合物として得られ、対応するアミド錯体のエナンチオ選択性は中程度にとどまった。これらの結果は、触媒活性種であるヒドリド(アミン)錯体の金属上の</p>				

立体化学制御が、触媒的不斉還元反応における高いエナンチオ選択性を実現する重要な要素であることを裏付けている。

第4章「カチオン性C-Nキレートイリジウム・ロジウム錯体の水素化触媒機能」では、C-Nキレート錯体による水素分子の活性化能力を検証し、水素化反応へ適用した。その結果、カチオン性C-Nキレートイリジウム錯体は塩基性条件で水素分子を不均等開裂し、ヒドリド（アミン）錯体に定量的に変換できることがわかった。さらにC-Nキレートイリジウム錯体はイミンの水素化反応に対して高い活性を示す一方、イミンより還元を受けにくいニトリル類の水素化反応にはC-Nキレートロジウム錯体が有効であることを見いだした。特に、カチオン性ロジウム錯体に対して銀塩を併用すると、ニトリル類を第2級アミンへと高選択的に還元した。

第5章「C-Nキレートイリジウム錯体を用いる二酸化炭素の水素移動型還元反応」では、アルコールを水素源とした二酸化炭素および炭酸水素塩の還元反応を開発した。二酸化炭素下における2-プロパノールを水素源とする還元反応に対して、C-Nキレートイリジウム錯体を触媒として用い、2-プロパノールと水の混合溶媒中、水酸化カリウムを塩基として用いたときに、ギ酸カリウムが速やかに生成した。また、二酸化炭素を用いなくても炭酸水素塩からギ酸塩が得られることを確かめ、本触媒系では塩基性の水溶液中で二酸化炭素から生じる炭酸水素イオンが優先的に還元を受けていることを示した。この結果は、C-Nキレートイリジウム錯体の高いヒドリド還元能力を裏付けるものであり、また、炭酸水素塩の水素移動型還元反応を実現した初めての例である。

第6章「総括」では、本研究の成果をまとめた。

補章「置換アニリン類のシクロメタル化による新規C-Nキレート錯体の合成」では、より酸性度の高いプロティックアミン配位子をもつC-Nキレート錯体の合成を目的として、芳香族アミン類のシクロメタル化反応を試みた。2,6-ジメチルアニリンとアセタトイリジウム種との反応では、メチル基の2つの炭素-水素結合が切断され、アザメタラメタロセン構造をもつ二核錯体が得られることを明らかにした。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	佐藤 康博
------	-----	---	-----	-------

(要 旨)

The metal/NH bifunctional effect in group 8 and 9 metal complexes bearing chelate protic amine ligands has been realized to promote a smooth H^+/H^- delivery from alcohols and carbonyl compounds via interconversion between amido and hydrido(amine) complexes. In particular, the C–N chelating amine complexes derived from protic benzylic amines exhibited excellent catalytic performance in the transfer hydrogenation of ketones using 2-propanol.

In Chapter 1, the background of the study was summarized and the research purpose was addressed.

In Chapter 2, the combined catalyst system of the C–N chelating amidoiridium and rhodium complexes with an immobilized enzyme, *Candida Antarctica* lipase B, was found to provide chiral acetates from racemic secondary alcohols via dynamic kinetic resolution (DKR) under mild and base-free conditions. Among the C–N chelating family the amidoiridium complex derived from cumylamine proved to be the most effective for the DKR.

In Chapter 3, a series of new C–N chelating chiral amine complexes of iridium were synthesized and applied to the catalytic asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone in 2-propanol. Several mono- and dinuclear amido complexes were successfully prepared by cyclometallation of optically active benzylamines and subsequent dehydrochlorination. Although treatment of mononuclear complexes with 2-propanol afforded a diastereomeric mixture of the hydrido(amine) complexes having different central chiralities at the metal center, a dinuclear amidoiridium complex derived from (*S,S*)-2,3-diphenylpiperazine was accessible as a single diastereomer that is responsible for enhancement of enantioselectivity up to 86% in the transfer hydrogenation.

In Chapter 4, the hydrogenation catalyzed by the C–N chelating amine complexes was investigated. The C–N chelating cationic complexes promoted the heterolytic cleavage of molecular hydrogen in the presence of base to generate the hydrido(amine) complexes. The cationic rhodium complexes catalyzed hydrogenation of nitriles in the presence of a silver salt to afford secondary amines selectively under mild conditions.

In Chapter 5, catalytic transfer hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate with 2-propanol is described. The reduction system with the C–N chelating amine complexes of iridium under mild conditions (80 °C, 1 atm of CO_2). Isotope labeling experiments using ^{13}C as well as the reactions under argon indicated that bicarbonate rather than carbon dioxide was reduced in this reaction.

In Chapter 6, the results were summarized.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).