

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第	号	学位申請者	佐藤 康博	
	氏	名	職 名	氏 名	職 名
論文審査員	主査	桑田 繁樹	准教授	高尾 俊郎	准教授
		田中 健	教授		
		三上 幸一	教授		
		村橋 哲郎	教授		

本論文は、「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」と題し、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キレート錯体の高いプロトン受容能とヒドリド求核性、高い水素移動能を利用した新たな触媒系の開発についてまとめたものであり、全六章と補章、実験の部より構成されている。

第一章「序論」では、極性不飽和官能基の還元反応に有効な金属-配位子協奏機能触媒について概説し、その最近の研究動向をまとめている。さらに、水素移動能に富んだC-Nキレート錯体に焦点を当て、関連する研究背景と本論文の目的について述べている。

第二章「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、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と酵素によるエステル化反応からなる複合触媒系を開発している。ラセミ化反応単独ではアミドロジウム錯体の活性が高いのに対し、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 *Candida antarctica* lipase B を用いる動的速度論的光学分割の反応条件では、アミドリジウム錯体がラセミ化触媒として最適であることを明らかにしている。このようなラセミ化触媒活性の逆転を錯体化学的に考察し、アシル供与体由来のフェノールがアミドロジウム錯体と反応してフェノキシ(アミン)ロジウム錯体を非可逆的に与える失活過程を実験的に確かめている。

第三章「光学活性C-Nキレートイリジウム錯体によるケトンの不斉還元反応におけるエナンチオ選択性の制御」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合成し、芳香族ケトンの水素移動型還元反応に適用している。アミノ基の α 位に不斉中心をもつベンジルアミン類から、単核アミド錯体とアミド架橋二核錯体が置換基の違いに応じて選択的に生成し、アセトフェノンの還元反応に対して単核錯体が高い活性を示すことを明らかにしている。また、単核アミド錯体と2-プロパノールから速やかに得られるヒドリド(アミン)錯体の金属中心の立体化学が十分に制御されていないことを見いだしている。これをもとに触媒の立体選択性に向う余地があることを指摘し、二核錯体を活用した複数の金属中心のキラリティーの同時制御を提案している。実際に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て、二核ヒドリド(アミン)錯体を単一のジアステレオマーとして得るとともに、この錯体を触媒とするアセトフェノンの不斉還元反応のエナンチオ選択性が最大86% eeに達することを示している。これらの結果は、ヒドリド(アミン)錯体の金属上の立体配置が触媒の不斉還元反応の立体化学を支配する要因であることを裏付けている。

第四章「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するとともに、これを触媒的水素化反応へ応用している。まずカチオン性C-Nキレートイリジウム錯体が塩基性条件で水素分子を不均等開裂してヒドリド(アミン)錯体を与えることを明らかにしている。この知見をもとに、このイリジウム錯体がイミンの水素化反応に対して高い活性を示すこと、また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キレートのロジウム錯体が有効であることを見だし、銀塩を併用することで、ニトリル類を第2級アミンへと高選択的に還元している。

第五章「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する二酸化炭素および炭酸水素塩の還元反応を開発している。二酸化炭素雰囲気下、水酸化カリウム水溶液と2-プロパノールの混合系に対して、C-Nキレートイリジウム触媒が作用し、ギ酸カリウムを与えることを見いだしている。また、炭酸水素塩から直接ギ酸塩が得られることを確かめ、本触媒系では塩基性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して還元を受けていることを実証している。

第六章「総括」では、本研究の内容を総括している。

なお補章「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、酸性度の高いアミン部位をもつ新たなC-Nキレート錯体の合成を目指した芳香族アミン類のシクロメタル化反応と、その結果得られるアザメタラメタロセン構造をもつ二核錯体の構造について論じている。

これを要するに本論文は、協奏機能C-Nキレート錯体触媒を用いる水素移動反応の有用性を実証するとともに、その活性および選択性発現の要因を明らかにしたものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。