

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	含フッ素スルホニルジアミン配位子を有するヒドリドイリジウム錯体の反応性と水素移動型水素化脱フッ素化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	松並明日香
Author(English)	Asuka Matsunami
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10623号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:桑田 繁樹,田中 健,村橋 哲郎,山中 一郎,高尾 俊郎,田中 浩士
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10623号, Conferred date:2017/9/20, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	松並 明日香		指導教員 (主) : Academic Supervisor (main)	桑田 繁樹
			指導教員 (副) : Academic Supervisor (sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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、これまでに種々のプロテックキレートアミン配位子を有する 8 族・9 族遷移金属錯体が開発され、極性不飽和分子の選択的な還元にも有効であることが明らかにされている。本論文では、アミン配位子上に含フッ素スルホニル基が置換したアミドイリジウム錯体、ヒドリドイリジウム錯体を合成し、その特徴を明らかにするとともに、水素移動触媒の機能拡張を図った。

第 1 章「序論」では、これまで開発されてきた協奏機能触媒を例示し、その構造的特徴と研究経緯を概説した。また、フッ素原子による金属錯体の構造修飾において期待される効果について述べ、フッ素置換配位子を有する協奏機能触媒の性質に焦点を当てた本研究の目的と意義を示した。

第 2 章「協奏機能イリジウム錯体を用いたギ酸分解による触媒的水素発生反応」では、トリフルオロメチルスルホニル (CF_3SO_2 ; Tf) 基が置換した DPEN (1,2-Diphenylethylenediamine) 配位子を有するイリジウム錯体を新規に合成し、その化学的性質を調べた。類似のメチルスルホニル (CH_3SO_2) 基をもつ錯体との比較から、電子求引性の Tf 基によって、配位子上の第 1 級アミン部位の酸性度が向上していることを見いだした。また、同配位子を有するアミド錯体は、芳香族ケトンに対する高い水素移動能力を有しているだけでなく、ギ酸を選択的に分解して水素を発生させる触媒としても機能することが判明した。このとき、触媒系への水の添加と配位子上の NH プロトンの存在による顕著な反応加速効果がみられ、水分子と NH プロトンを介したヒドリド配位子のプロトン化による水素発生機構を提案した。既存のギ酸分解触媒の多くが塩基の添加や高温条件を必要としていることとは対照的に、本触媒は塩基による pH 制御が不要であり、 35°C で高い活性を発現した。また、触媒活性種であるヒドリド (アミン) 錯体が熱的に分解しやすく、配位子骨格上のフェニル基のシクロメタル化が触媒効率の低下につながることを実験的に明らかにした。そこで、フェニル基をもたない TfEN (EN = 1,2-ethylenediamine) 由来のヒドリド (アミン) 錯体を合成し、ギ酸分解反応に適用したところ、高活性を長時間維持する耐久性の高い触媒として機能することがわかった。

第 3 章「FsDPEN 配位子を有するアミドルテニウムおよびイリジウム錯体の反応性：プロテック小分子の活性化と水素移動還元反応」では、ペンタフルオロフェニルスルホニル ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2$; Fs) 基を有するアミドルテニウム、イリジウム錯体の反応性を調べた。その結果、これらの錯体は水やアンモニアなどのプロテックな小分子の活性化が可能であり、生じたヒドロキシ種あるいは NH_2 アミド種による炭素-フッ素結合の開裂を伴って、オキサメタラサイクルまたはアザメタラサイクル錯体に変換されることがわかった。

第4章「FsDPEN 配位子を有するヒドリドイリジウム錯体の合成とその分子内 C-F 結合切断」では、Fs 基および 2,3,4,5-テトラフルオロフェニルスルホニル (Fs^H) 基で修飾された DPEN 配位子を有するヒドリド (アミン) イリジウム錯体の性質を明らかにした。これらのヒドリドイリジウム錯体では、分子内水素化脱フッ素化反応によってオルト位の C-F 結合が C-H 結合に置き換わり、つづくシクロメタル化反応を経てイリダサイクル錯体に変換された。より電子不足な Fs 基を有するヒドリド錯体の方が速やかに分解したことや、Fs^H 基を有する錯体にヒドリド配位子またはフルオリド配位子を導入すると、C-F 結合と C-H 結合がそれぞれ特異的に開裂した結果を踏まえ、分子内水素化脱フッ素化の機構としてヒドリド配位子による求核置換機構が妥当であると結論づけた。

第5章「C-N キレートイリジウム錯体によるアルコールやギ酸塩を水素源とした芳香族フッ素化合物の触媒的水素化脱フッ素化反応」では、第4章で見いだした分子内水素化脱フッ素化反応を分子間反応へ応用し、水素移動プロセスを組み合わせた触媒的な水素化脱フッ素化反応を構築した。高い水素移動能を有する協奏機能触媒として知られる C-N キレート錯体を用いると、2-プロパノールやギ酸塩によるペンタフルオロピリジンの水素化脱フッ素化反応が 30 °C の穏やかな温度条件下で高速に進行し、2,3,5,6-テトラフルオロピリジンが高収率・高選択的に生成した。触媒としては、第1級アミン部位をもつ C-N キレート配位子を有するイリジウム錯体が最適であった。また、このイリジウム触媒系は、ギ酸カリウム存在下で様々な置換基をもつ他のパーフルオロ化合物の還元も可能であった。電子欠損性が高い基質ほど反応効率が向上し、4 位が水素置換された部分フッ素化生成物を位置選択的に与えた。

以上のように、本研究では、含フッ素スルホニルジアミン配位子を有するヒドリドイリジウム錯体の反応性の解明を通じて、温和な条件下で高効率に機能する「ギ酸分解による水素発生」と「芳香族フッ素化合物の水素化脱フッ素化」触媒反応の開発に成功した。

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 1copy 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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	松並 明日香		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	桑田 繁樹
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

A series of half-sandwich ruthenium, rhodium, and iridium complexes with chelating amine ligands have been established as metal-ligand cooperative bifunctional catalysts directed to transfer hydrogenation of ketones. In this thesis, new bifunctional iridium *N*-sulfonyldiamine complexes bearing fluorinated substituents were synthesized and their reactivities were investigated to develop novel catalytic functions.

In chapter 2, iridium complexes with an *N*-triflyl-1,2-diphenylethylenediamine (TfDPEN) ligand were newly synthesized. The corresponding amido complex was found to be effective for spontaneous hydrogen evolution from formic acid at ambient temperature of 35 °C without base additives. It was also revealed that the catalytically active hydrido-amine complex was thermally decomposed by cyclometallation of the phenyl groups on the diamine ligand. In consequence, a persistent hydrido-iridium catalyst without phenyl substituents was rationally designed to prevent the deactivation.

In chapters 3 and 4, the properties of ruthenium and iridium complexes with *N*-pentafluorophenylsulfonyl-DPEN (FsDPEN) were discussed. It was found that the C-F bonds on the Fs substituent were cleaved by the nucleophilic ligand such as hydroxide (OH), amido (NH₂), and hydrido (H) to give the corresponding metallacycle compounds.

In chapter 5, the catalytic conversion of a C-F bond into a C-H bond, referred to as hydrodefluorination (HDF), was developed under the hydrogen transfer conditions using 2-propanol or formate salts. Iridium complexes with C-N chelating amine ligands proved to be effective for the HDF of electron-deficient fluoroarenes, such as pentafluoropyridine and perfluorobenzene derivatives, leading to partially defluorinated products in good yields and excellent selectivities at 30 °C.

In conclusion, the thesis disclosed the properties of iridium amine complexes with fluorinated substituents. Novel and effective catalysis such as “hydrogen evolution from formic acid” and “hydrodefluorination of fluoroarenes” were elicited from the reactivities of the newly designed bifunctional complexes.

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 1copy 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).