

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	松並 明日香	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	桑田 繁樹	准教授	高尾 俊郎	准教授
	審査員	田中 健	教授	田中 浩士	准教授
		村橋 哲郎	教授		
		山中 一郎	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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と水素移動型水素化脱フッ素化反応の開発」と題し、プロテックキレートアミン配位子をもつイリジウム錯体の新しい触媒機能開発を目指した研究について論じたものであり、六章より構成されている。

第一章「序論」では、分子金属錯体触媒、とくに金属-配位子の協働作用に立脚する「協奏機能触媒」の化学について概説している。プロテックなアミン配位子をもつ協奏機能触媒による極性不飽和分子の還元機構とともに、配位子の配位原子が触媒機能に与える影響について論じている。次いで、電気陰性度が高いフッ素置換スルホニル基の導入によるプロテックアミン錯体の性質の変化を錯体化学的に解明し、これに基づいて、これまでの協奏機能触媒に見られない新しい触媒作用の創出を目指すという本研究の目的と意義を述べている。

第二章「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基を導入したキレートアミン配位子をもつイリジウム錯体が、ギ酸分解による水素発生を触媒することを発見している。既報のギ酸分解触媒の多くが 90 °C 以上の加熱あるいは塩基の添加を要するのに対して、本触媒は 35 °C、塩基の存在無しで高い活性を発現する。本反応では触媒のアミン配位子上のプロトンが必須であり、また水の添加による反応加速をもとに、プロトン性溶媒を介したアミンプロトンからヒドリド配位子へのプロトン移動の重要性を指摘している。また、触媒の熱分解過程を精査し、キレートアミン配位子上のフェニル基のシクロメタル化生成物を単離同定している。この知見に基づき、フェニル基をもたないプロテックアミン錯体を新たに設計合成し、これがより耐久性の高い触媒となることを実証している。

第三章「ペンタフルオロベンゼンフェニルジアミン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機能：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 (Fs) 基をもつアミン錯体およびアミド錯体を合成している。アミド錯体は水やアンモニアなどのプロテックな小分子を脱プロトン化し、その結果生じるヒドロキッドあるいは NH₂ アミド配位子がオルト位 C-F 結合を求核的に開裂して、オキサメタラサイクル錯体、アザメタラサイクル錯体を生成することを明らかにしている。

第四章「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 基をもつヒドリドイリジウム錯体での分子内結合切断によるイリダサイクル形成反応について論じている。クロロシランの添加による捕捉実験などの結果に基づいて、イリジウム上のヒドリド配位子が Fs 基のオルト位 C-F 結合を求核的に開裂し、フルオロアレーン環の水素化脱フッ素化後、生成するフルオリド錯体からの C-H 結合切断によってイリダサイクル錯体を与える反応機構を提案している。同様に、オルト位に C-F 結合と C-H 結合をあわせもつ 2,3,4,5-テトラフルオロフェニルスルホニル置換ジアミン錯体についても、ヒドリド錯体では C-F 結合が切断されるのに対し、対応するフルオリド錯体ではフルオロアレーン環の C-H 結合が切断され、それぞれ対応するイリダサイクル錯体を得ている。C-F 結合と C-H 結合の選択的な切断を達成したこれらの結果をもとに、ヒドリド錯体によるフルオロアレーン類の水素化脱フッ素化における芳香族求核置換機構について論じている。

第五章「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、前章の知見を分子間反応へと応用して水素移動プロセスと組み合わせ、フルオロアレーン類の触媒的水素化脱フッ素化反応について述べている。高い水素移動能力をもつ C-N キレート型プロテックアミン錯体を用い、2-プロパノールやギ酸塩を還元剤として添加した条件下で、種々の電子欠損性フルオロアレーン類が速やかに反応し、対応する水素化脱フッ素化体を位置選択的に与えることを見出している。また、ギ酸カリウムを用いる触媒系では反応後に脱離したフッ素をフッ化カリウムとして定量的に回収し、本触媒系が安全性や経済性だけでなく、環境調和性や原子効率の観点からも優れた反応であることを示している。

第六章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、含フッ素スルホニルジアミン配位子の導入と、錯体化学的検討を通じ、協奏機能触媒に対して「自発的な水素発生反応」「C-F 結合の還元的開裂反応」などの新たな機能を賦与したものであり、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。