

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	丁 在瑛
論文題目	Catalytic Organic Molecular Transformations Involving Iridium-Mediated Hydride Transfer as a Key Step: An Application for Dehydrogenation and Borrowing Hydrogen Reaction (イリジウムによるヒドリド移動を鍵とする触媒的有機分子変換反応: 脱水素化反応と水素借用反応への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位申請論文は、現代社会における大きな目標と位置付けられている「Sustainable Development Goals (SDGs)」の達成に貢献することを目指して、錯体触媒化学や有機合成化学の研究領域の立場から取り組んだ調査・研究の成果をまとめたものである。特に、イリジウムによるヒドリド移動を鍵過程として活用し、環境に対して悪影響を及ぼさずに、有用有機化合物を提供する触媒的手法を開発することを目的として据えている。また、イリジウムと水素原子が直接結合した化学種 (イリジウムヒドリド種) の化学について、その重要性や応用をも含めた学術的理解を深めることにも取り組んでいる。</p> <p>第1章は序論であり、SDGsの基本的な考え方と、化学の研究領域からのSDGsへのアプローチのあり方について論じている。また、有害な物質の生成や使用を削減もしくは除去するような化学物質や製造プロセスの創出に取り組む「グリーンケミストリー」の重要性を述べている。さらに、後の章で言及する触媒的脱水素化ならびに触媒的水素移動反応に関する過去の知見について概説している。</p> <p>第2章では、アルコールならびに環式アミンの脱水素化反応に用いるイリジウム錯体触媒が有する配位子の影響について述べている。有機分子の触媒的脱水素化反応は、有害廃棄物を生み出さない有機合成手法として有益であるだけでなく、有機分子から二次エネルギーとして有用な水素を取り出す技術として重要であり、研究意義は大きい。本研究では、過去に開発された、有機分子の脱水素化に活性を発現するイリジウム錯体触媒が有するペンタメチルシクロペンタジエニル (<math>Cp^*</math>) 配位子の電子供与能と触媒過程における役割に着目し、より高性能な錯体触媒の設計・合成に取り組んだ。<math>Cp^*</math>配位子中のメチル基のひとつを、水素、エチル基、イソプロピル基、<i>t</i>-ブチル基に置き換えた新規イリジウム錯体を系統的に合成し、その触媒性能を比較した。その結果、各種アルコール類と環式アミンを基質とする脱水素化反応のいずれにおいても、本研究で新たに合成した<i>t</i>-ブチル基を導入したイリジウム錯体触媒が最も高い活性を示すことを見出した。この実験結果は、触媒反応過程で生じるイリジウムヒドリド種からの脱水素化の際に、配位子からイリジウムへの電子供与の大きさが活性に影響を及ぼす因子として重要であることを示している。</p> <p>第3章では、イリジウム錯体触媒を用いた第一級アルコールとジメチルアミン水溶液との反応によるN,N-ジメチルアミン誘導体の合成について述べている。従来知られてい</p>			

たN,N-ジメチルアミン誘導体の合成法は、低級アミンを原料として用い、有毒なメチル化剤との反応によるものが多かった。近年、メタノールをメチル化剤とする触媒系が開発されているが、ジメチル化には二度のメチル化を連続的に進行させる必要があり、制御の困難なものも多かった。本研究では、第一級アルコールとジメチルアミン水溶液を原料に用い、イリジウム錯体触媒の水素移動機能を活用し、新しいN,N-ジメチルアミン誘導体合成法の開発に取り組んだ。1-オクタノールとジメチルアミン水溶液との反応をモデル実験とし、使用する触媒や反応条件の最適化を進めた。その結果、触媒として電子供与能の極めて高い含窒素複素環カルベン配位子を有するイリジウム錯体を触媒とし、少量の炭酸カリウムを塩基として添加した場合に反応が良好に進行することが明らかとなった。また、密閉容器中、温度を120 °C、時間を40時間とするのが最適反応条件で、目的生成物のN,N-ジメチルオクタノールアミンを高収率で与える新規触媒系の構築に成功した。本触媒系は、他のさまざまな第一級アルコールを原料に用いても進行し、対応するN,N-ジメチルアミン誘導体を合成できた。さらに、過去の知見に基づく考察により、反応機構についても提案している。アルコールからイリジウムへの水素移動により生じるイリジウムヒドリド種が重要な役割をもつ連続的水素移動過程によって、N,N-ジメチルアミノ化が進行すると考えられる。

第4章では、ジオールとジメチルアミン水溶液を原料とするビスジメチルアミン誘導体の合成について述べている。第3章で開発したイリジウム錯体触媒によるアルコールのN,N-ジメチルアミノ化を発展させ、生理活性物質や、高分子材料の架橋剤、また錯体触媒化学における有用な配位子として利用され、合成化学的価値が高いビスジメチルアミン誘導体の簡便合成法を確立することを目的として研究を進め、これに成功した。本触媒系は、脂肪鎖の両末端にN,N-ジメチルアミノ基を有するもの、ベンゼン環に結合した2つのアルキル鎖の両端にN,N-ジメチルアミノ基を有するものなど、多様な関連化合物の合成に広く適用できた。また、イリジウムヒドリド種が重要な役割を果たすタンデム型の反応機構を提案している。

第5章は結論である。第2章、第3章、第4章で開発した触媒系の特徴がまとめられている。さらに、本研究に共通する、イリジウムヒドリド種の重要性について論ずるとともに、本論文全体を総括している。

(論文審査の結果の要旨)

従来の化学合成手法を見直し、環境影響に配慮した触媒を活用する新しい物質変換法の開発が必要とされている。特に、SDGsの基本的な考え方やグリーンケミストリーの観点から、原子効率に優れ、金属触媒を活用する直接的な分子変換に基づいた化学合成技術の開拓が強く求められている。このような背景のもと、金属触媒と有機分子の作用機序に関する理解を一層深め、学理を充実させることが不可欠である。さらに、金属触媒と有機分子の作用のうち、最も基本的な素過程のひとつである水素移動に注目し、これを鍵過程とする触媒的脱水素反応や水素借用反応へと発展させ、その応用によって化学合成技術の底上げを目指すこともまた、現代有機化学における大きな課題といえる。

本学位申請論文において学位申請者は、有機分子からイリジウムへの水素移動によりイリジウムヒドリド種が生じる過程が鍵となる触媒反応に関して講究し、環境調和性に優れた物質変換法の開発に取り組んだ成果について論述している。その成果は以下のとおりにまとめられる。

1) ペンタメチルシクロペンタジエニル ( $Cp^*$ ) 配位子とピピリドナート型機能性配位子を有するイリジウム錯体は、アルコールや環式アミンをはじめとする有機分子の脱水素化反応において高い触媒活性を発現することが、過去に報告されていた。さらに、この錯体触媒が有する  $Cp^*$  配位子の電子供与能が、脱水素化反応における律速過程 (イリジウムヒドリド種からの脱水素化) のエネルギー障壁を低下させ、触媒性能の向上に貢献していることが計算化学的考察によって明らかにされていた。学位申請者は、これらの先行研究に注目し、シクロペンタジエニル系配位子に導入する置換基を系統的に変えた一連の錯体触媒を合成し、その活性を実験的に比較することに取り組んだ。触媒的脱水素化反応を対象として、触媒が有するシクロペンタジエニル系配位子の電子的効果を系統的に調査した研究例はこれまでほとんどなく、本研究で得られた結果は、高活性触媒を設計するための基礎的知見を与えるものであり、その価値は大きい。実際に、 $Cp^*$  配位子のメチル基のひとつを、より電子供与能の高い  $t$ -ブチル基に変えることによって、脱水素化における触媒性能が向上することを明らかにしている。学位申請者の当初の仮説に基づいて新規錯体を実際に合成し、その構造を解明するとともに高活性触媒であることを示したことは高く評価できる。

2)  $N,N$ -ジメチルアミノ基は生理活性物質や天然物中にしばしば含まれ、 $N,N$ -ジメチルアミン誘導体は医薬、農薬、材料などのさまざまな分野で利用されている。したがって、入手が容易かつ安全な原料から、環境調和性と経済性に優れた手法で  $N,N$ -ジメチルアミン誘導体を合成する触媒系を開発することは、化学合成技術の発展に寄与するだけでなく、グリーンケミストリーの観点からも意義をもつ。学位申請者は、安価なジメチルアミン水溶液と第一級アルコールを原料として用い、含窒素複素環カル

ベン配位子を有するイリジウム錯体の水素移動触媒機能を活用することによって、簡便にN,N-ジメチルアミン誘導体を生成する新規触媒系の開発に成功した。本手法によって安価な原料から、高い価値を有する生成物を直接的に合成できるようになったことは、反応工程の削減や経済性の向上といった課題の解決につながるものであり、その意義は大きい。また、本触媒系は、無害の水溶媒中で反応を実施しており、副生物も水のみであるため、グリーンケミストリーの目的に沿った合成手法を提供していることも注目に値する。また、含窒素複素環カルベン配位子の導入によって、触媒過程において重要な役割を果たすイリジウムヒドリド種の水素移動機能が向上したことは、今後の触媒設計のために重要な情報を与えるものである。

3) 鎖状構造の有機分子の両端にN,N-ジメチルアミノ基を有するジアミン類は、製薬化学、材料化学、有機金属化学の研究領域において、有用であるものが数多く知られており、その簡便かつ高選択的な合成手法を開発することには大きな意義がある。学位申請者は、自らが開発した、アルコールのN,N-ジメチルアミノ化法を基盤にして、原料をジオールへと展開することにより、さらに価値の高いビスジメチルアミン誘導体の合成触媒系を構築した。また、生理活性を示すことが知られている化合物の前駆体や、高分子合成において多用されている化合物の合成に成功し、一部の化合物については、合成反応のスケールアップも実現しており、実用性を考慮した成果をあげたことは評価できる。さらに、触媒反応における鍵活性種であるイリジウムヒドリド種の観察にも成功しており、イリジウムと有機分子の間の水素移動に関する理解の深化に貢献したことにも意義を認められる。

このように、本学位申請論文は、資源の持続的有効利用と有用物質に変換する低環境負荷技術の開発を目指して、有機分子の構造や機能および金属との相互作用を研究する人間・環境学研究科相関環境学専攻分子・生命環境論講座の趣旨にふさわしい内容であるといえる。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月7日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降