

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	古川 翔一
論文題目	イリジウム錯体を用いるN-アルキル化触媒系の高性能化		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位申請論文は、現代社会が抱える環境問題ならびに資源枯渇問題の解決に貢献することを目指して、有機金属化学、錯体触媒化学、および高分子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、イリジウム錯体触媒が発現する水素移動触媒機能に着目し、これを活用した水素借用戦略に基づくアミンとアルコールを原料とするN-アルキル化反応の高性能化について講究している。このとき、触媒と反応場の精緻な設計によって、物質変換の際の省エネルギー化や生成物選択性の向上といった、触媒系としての高機能化を目的として研究を遂行した。</p> <p>第1章は序論であり、現代の物質合成化学において環境負荷低減の指針とされるグリーンケミストリーについて概説している。また、本研究において主な対象とした、水素借用戦略や触媒的N-アルキル化反応の研究背景について説明している。さらに、後の章における反応場設計の考え方の基礎となる、高分子ゲルの合成法と構造的特徴について解説している。</p> <p>第2章では、含窒素複素環カルベン (NHC) 配位子を有するイリジウム錯体を触媒として利用したアミンとアルコールのN-アルキル化反応について述べている。水素借用戦略に基づいてアミンとアルコールのN-アルキル化を実現した例は過去に多数報告されているが、高温条件下で反応を実施するのが一般的であり、そのほとんどが塩基等の添加剤を必要とする触媒系であった。本研究では、触媒機構における水素移動過程を速やかに進行させることを目的とし、トリフルオロエタノール (TFE) やヘキサフルオロイソプロピルアルコール (HFIP) といった、プロトン性の水素原子を含有する溶媒の効果を調査した。その結果、これらの溶媒の使用により、塩基等の添加を必要とせず、40~60℃程度の比較的低温条件下で、アミンとアルコールのN-アルキル化反応が進行することを見出した。さらに、原料の適用範囲について調査を進め、芳香族アミンならびに脂肪族アミン、第一級アミンならびに第二級アミンにも本触媒系は有効であり、広範なアミンを合成するための有用な手法であることを明らかにした。また、各種アルコールを使用した反応も実施し、実用的な合成法として発展させた。加えて、触媒機構における素反応に分割した基礎調査を行い、中間体として生成するイミンの移動水素化反応について、プロトン性の水素原子を含有するTFEやHFIPが促進することを実験的に観測し、溶媒効果を解明した。</p> <p>第3章では、イリジウム錯体を部分構造として含有する、架橋ドメイン構造を有する高分子ゲルの合成について述べている。具体的には、予めビニル基を導入したNHC配位子を持つイリジウム錯体と、N,N-ジメチルアクリルアミドのポリマー鎖を有する二官能性マ</p>			

クロ連鎖移動剤 (macro-CTA) を合成しておき、*N*-イソプロピルアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレートを構成成分とする、可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合反応について、成分比や条件を変えて行い、一連の高分子ゲルを得た。得られた高分子ゲルについて、小角X線散乱法 (SAXS) および一軸引張試験によって架橋ドメイン構造の詳細と機械的特性を明らかにした。また、イリジウム錯体を含有する高分子ゲルにアンモニアを作用させたときの変化を観察したところ、赤色から黄色に変化することがわかり、アンモニア検知剤として機能することを見出した。さらに、高分子ゲルをアミンとアルコールの*N*-アルキル化反応における触媒として活用する実験調査を行ったところ、アニリンとベンジルアルコールとの反応が進行し、*N*-ベンジルアニリンを生成することが明らかとなった。

第4章では、前章で合成したイリジウム錯体を部分構造として含有する高分子ゲルの触媒性能を活用する研究をさらに進めた成果について述べている。すなわち、高分子ゲルにおける架橋ドメイン構造を制御することによって、反応原料がイリジウム近傍へ接近するか否かを巧みに操り、触媒的*N*-アルキル化における高度な選択性を付与することを試みた。その結果、ドメイン構造内部のナノ空間制御によって、アニリンとベンジルアルコールとの*N*-アルキル化において、*N*-ベンジルアニリンのみを高選択的に生成し、複数回のアルキル化反応が抑えられることを明らかにした。この結果は、ゲル構造に組み込んでいない単分子のイリジウム錯体触媒を用いたときとは大きく異なる結果であり、高選択性の発現のためには高分子ゲル内部の反応場制御が重要であることを示している。

第5章は結論である。本研究で開発した触媒系ならびにイリジウム含有高分子ゲルの特徴について整理し、まとめている。さらに、本学位申請論文の主題である*N*-アルキル化触媒系の将来的な展望について論じ、総括している。

(論文審査の結果の要旨)

環境汚染や資源の浪費を防ぎ、持続可能な物質利用を推進する“グリーンケミストリー”の考え方が1990年代から提唱され、合成化学の分野を中心にその重要性が認識されている。この背景のもと、触媒を活用した新しい物質変換法を開発することは、環境汚染防止ならびに持続可能性の観点から、最も重要視されている課題のひとつである。

本論文は、イリジウム錯体触媒を用い、アミンとアルコールを原料とするN-アルキル化反応の高性能化を目指した研究の成果をまとめたものである。本研究を通じ、炭素-窒素結合生成に基づく物質変換を、有害な廃棄物の発生をとまなわず、高選択的かつ省エネルギー条件下で実現する手法の開発に取り組んだ。このとき、触媒周辺の反応場環境(媒質、空間、親和性)を制御することによって、従来法を凌駕する新規触媒系の構築を目指した。本論文の意義は以下のとおりまとめられる。

1) 有機合成化学の領域において、多岐にわたるアミン類を環境調和性に優れた手法で合成するための触媒系を開発することには大きな意義がある。本研究において学位申請者は、アルコールをアルキル化剤として利用するアミンのN-アルキル化によって、単純な構造のアミンを原料とし、より複雑なアミンへと変換する触媒的手法の高性能化を目指した。第2章においては、触媒反応を実施する際の媒質として、プロトン性の水素原子を含有する溶媒を利用することにより、反応を低温条件下で進行させることに成功している。具体的には、イリジウム錯体触媒の存在下、トリフルオロエタノールあるいはヘキサフルオロイソプロピルアルコール溶媒中で、各種の芳香族ならびに脂肪族アミンとアルコールとを40~60℃で反応させることによって、炭素-窒素結合生成反応が効率的に進行することを見出した。従来知られていたN-アルキル化触媒系では、90℃程度あるいはさらに高温条件を必要とすることが一般的であったが、媒質の工夫に基づく反応場制御によって、低温条件下での物質変換を達成した。この成果は、物質合成の省エネルギー化の観点から有益であり、新規性を評価できる。さらに、本触媒系によって多種多様なアミン類を効率的に合成できることから、有機合成化学における有用な手法を提供したものと位置づけられ、学術的意義が認められる。

2) 第3章では、より高度な触媒設計の取り組みについて述べられている。すなわち、架橋ドメイン構造から成る高分子ゲルの内部にイリジウム触媒部位を埋め込むという、新しい着想に基づく触媒分子合成を行った。可逆的付加-開裂連鎖移動重合反

応を駆使することで、触媒部位と親水空間および疎水空間を同時に有する新規高分子ゲルの合成に成功した。このような発想に基づいて触媒部位を有する高分子ゲルを合成した研究は稀有であり、独創性の高い取り組みだと評価できる。また、得られた高分子ゲルはアンモニア検知剤として機能することを明らかにしている。この成果は、排水中のアンモニア検出のための新法としての応用につながる基礎研究と位置づけられ、今後の発展が期待される。

3) 第4章では、前章で合成について詳述した高分子ゲルの触媒化学を高度に発展させた内容について記載している。従来型の遷移金属錯体触媒の高性能化においては、金属に結合する配位子の電子的および立体的特性を変えて調査を進めるのが一般的であったが、本研究ではまったく異なるアプローチによって高性能化を実現しようと試みており、斬新さを認めることができる。すなわち、本研究で用いた触媒は、架橋ドメイン構造から成る高分子ゲルの内部にイリジウム触媒部位が埋め込まれているため、触媒部位近傍の立体空間制御だけでなく親水・疎水場といった親和性の制御も可能な設計となっている。このような設計によれば、触媒自体の高性能化が期待できるだけでなく、反応原料の取り込み過程や、反応生成物の排出過程を親和性の制御によって操ることが可能になると考えられる。実際に、アミンとアルコールのN-アルキル化反応において生成するアミンの選択性を格段に高めることに成功している。この成果は、今後高次機能触媒を設計するための基礎として、極めて重要な知見を与えるものと認められる。

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・環境学研究科関連環境学専攻分子・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6年1月5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