

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13715 号
------	---------------

氏 名 西村 翼

論 文 題 目

Direct Oxidation of sp^3 C-H Bonds Catalyzed by Diazaporphyrin and Pyridinophane Metal Complexes
(ジアザポルフィリンおよびピリジノファン金属錯体を触媒とする sp^3 C-H結合の直接的酸化反応)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	教授	山下 誠
委員	筑波大学	教授	小島 隆彦
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

西村翼君提出の論文「Direct Oxidation of sp^3 C-H Bonds Catalyzed by Diazaporphyrin and Pyridinophane Metal Complexes (ジアザポルフィリンおよびピリジノファン金属錯体を触媒とする sp^3 C-H結合の直接的酸化反応)」は、アルカンの酸化触媒としてヘム系と非ヘム系の遷移金属触媒を開発し、その触媒活性を明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第一章では、本研究の導入としてまずアルカンの酸化触媒の分類について配位子や配位形式の観点から説明している。そして、ポルフィリン錯体およびピリジノファン錯体に注目して周辺修飾による電子制御や立体制御についてこれまでの研究例を説明している。

第二章では、ジアザポルフィリンルテニウム錯体を合成し、その構造、電子的性質および反応性について炭素類縁体であるルテニウムポルフィリン錯体と比較している。FT-IR測定によるカルボニルの伸縮振動の比較からジアザポルフィリン配位子が中心金属の電子密度を低下させていることを明らかにした。一方、エチルベンゼンの触媒的酸化反応や4-クロロスチレンの触媒的エポキシ化反応を検討したが、ジアザポルフィリンルテニウム錯体は残念ながら触媒活性を示さなかった。そこで、ジアザポルフィリンルテニウム錯体とmCPBAとの化学量論反応を検討したところ、オキソ錯体の生成が確認できなかった。以上、本章ではジアザポルフィリンルテニウム錯体の合成を行い、種々の測定から配位子の電子不足な性質が中心金属の電子密度を低下させていることを明らかにした。

第三章では第二章で得られた知見をもとに、ジアザポルフィリン鉄錯体による sp^3 C-H結合の触媒的酸化反応を開発した結果について述べている。合成した鉄錯体の構造を ^1H NMR測定と単結晶X線構造解析から決定している。電気化学測定からジアザポルフィリン配位子が中心金属の電子密度を低下させていること、および配位子が酸化されにくくなっていることを明らかにした。また、アルカンの触媒的酸化反応を検討し、ジアザポルフィリン鉄錯体は類似の置換基をもつポルフィリン鉄錯体よりも高い反応性と安定性があることを見いだした。さらに、ヨードシルベンゼンとの化学量論反応による機構解析を行い、吸収スペクトルや質量分析からヨードシルベンゼン付加体が重要な中間体として働くことを発見した。以上の結果はポルフィリン骨格へのヘテロ原子の導入が、酸化触媒を設計する上で有効に作用したことを示した点で重要な知見である。

第四章では第三章で課題とされていた触媒失活課程である錯体の二量化を抑制するために、配位子の β 位にかさ高い置換基を導入したヘキサメチルジアザポルフィリン鉄錯体を合成し、その反応性を明らかにしている。テトラプロモジピリンを出発原料としてジアザポルフィリンを合成することで、対応するテトラプロモジアザポルフィリンフリーベースを選択的に得ることに成功した。このプロモ基はパラジウム触媒によるカップリング反応により収率良くメチル基へと変換することができた。合成した鉄錯体の立体効果を評価するためにアルミナカラムで錯体を処理したところ、三章で合成したジメチルジアザポルフィリン鉄錯体は速やかに二量化が進行したのに対し、ヘキサメチル体では全く二量化は進行しなかった。シクロオクタンを基質とする触媒的酸化反応を行なったところ、三章で合成した錯体よりも高い触媒回転数を与えた。これらの結果は当初の設計通りジアザポルフィリンへの外周部へのかさ高い置換基の導入で錯体に安定性を付与したことを示唆している。

第五章では安定なシス反応場を与えるピリジノファンニッケル錯体を合成し、その立体効果と反応性について説明している。ピリジノファン配位子は合成終盤で様々な置換基が導入できるため、アミノ窒素上に立体的かさ高さの異なる置換基を導入した五種類の錯体を合成した。単結晶X線構造解析とFT-IR測定から結晶中および溶液中の錯体の構造を明らかにした。さらに、シクロオクタンを基質とする触媒的酸化反応を検討したところ、置換基の立体効果が触媒回転数に大きく影響することを見いだした。また、酸化剤由来の反応生成物を分析したところ、ピリジノファンニッケル錯体とmCPBAとの反応において酸化剤の酸素-酸素結合間のヘテロリス開裂が進行し、ニッケル(III)のオキシル種が生成していることを見いだした。以上の結果はニッケル錯体を用いたアルカンの酸化反応において立体効果と反応性を評価した重要な結果である。

第六章では、本研究の結論を与えている。

以上のように、本論文では、ジアザポルフィリン錯体およびピリジノファン錯体を土台としてアルカンの直接的酸化反応に対する触媒活性を明らかにしている。以上の結果は、ヘム系および非ヘム系の遷移金属錯体の触媒設計に重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である西村翼君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。