

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Multifunctional Ruthenium Catalysts for Selective Organic Synthesis**  
(選択的有機合成を指向した多官能性ルテニウム触媒に関する研究)  
氏 名 松岡 亜季

## 論 文 内 容 の 要 旨

目的とする化合物を高効率かつ選択的に与える反応系の開発は、有機合成化学において最も重要な取り組みの一つである。触媒開発はその根本的なアプローチであり、ここでは優れた触媒設計の指針が常に必要とされている。多官能性触媒は最も代表的な触媒設計概念の一つであり、基質や反応剤を触媒に含まれる複数の官能基や金属で認識し、選択的に活性化させることで目的の生成物を効率的に得ることを指向している。これまでにこの概念を基盤として設計、開発された触媒は、不斉反応を伴う分子変換や高選択的な官能基変換など、高度な物質変換を可能とすることで有機合成化学の進展に寄与してきた。これら多官能性触媒において、反応剤や基質の活性化様式は触媒の機能を定める鍵であり、活性化点として用いる官能基や金属の組み合わせは触媒の反応性を大きく変化させる。そのため、優れた多官能性触媒における活性化点についての深い理解や、新しい活性化様式について知見を獲得することは、新しい反応性を示す触媒やより効率の高い触媒反応の設計指針を与える重要な取り組みである。本論文は多官能性分子触媒の中で、最も普遍的に用いられているルテニウムを金属中心とした触媒に焦点をあて、均一系の多官能性ルテニウム触媒における新しい基質認識様式の発見および、多官能性を指向した不均一系ルテニウム触媒反応の開発についてまとめたものである。本論文は、序論および本論 3 章により構成される。

第 1 章では、選択的な有機反応を促進する多官能性触媒についてその基本的概念と先行研究の概略を示し、本論文の背景、目的、および概要を述べている。

第 2 章では、反応機構の詳細が解明されている分子触媒反応を研究対象とし、高い選択性の起源となっている相互作用とそれを生み出す触媒上の多官能性の同定について報告している。具体的には、芳香族カルボニル化合物の不斉水素化反応および不斉水素移動反応を促進するキラルな

ルテニウム触媒 [RuH{(S,S)-Tsdpen}(p-cymene)] [Tsdpen = TsNCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>] について、配位子の配座が反応の面選択性にもたらす影響を詳細に調べた。アセトフェノンの不斉水素化反応をモデル反応とし、反応経路探索プログラム GRRM および DFT 法を用いて、キラリティー決定段階の遷移状態を網羅的に探索した結果、望みの立体化学の生成物を与える遷移状態とそのジアステレオマーの遷移状態が合計で 189 種類得られることを示した。望みの立体化学の生成物を与える遷移状態のうち、エネルギーが安定な構造の多くで基質のケトンとパラシメン配位子の間にはたらく協動的な二つの CH/π 相互作用がみられ、パラシメン配位子の構造的特徴に由来する協動的な CH/π 相互作用が高い面選択性の発現に寄与することを明らかにした。

第 3 章では、多糖であるキチンを担体としたルテニウム触媒 (Ru/chitin) がニトリルからアミドへの水和反応を官能基選択的に進行させることを報告している。Ru/chitin は、キチン担体上の水酸基およびアミド基による水の活性化と、ルテニウムナノ粒子によるニトリルの活性化を指向して設計した多官能性触媒である。本章では、Ru/chitin がほぼ中性条件下、水中で脂肪族、芳香族およびヘテロ芳香族ニトリルの水和反応を促進すること、本反応は強酸・強塩基または酸化還元条件下で分解しうる官能基であるオレフィンやアルデヒド、メチルエステルやベンジルオキシカルボニル基を保持したまま目的のアミドを与えることを示した。さらに Ru/chitin はグラムスケールの反応や、再利用にも耐えうる頑健な触媒である。また高分解能透過型顕微鏡を用いた解析から、ルテニウムは 2 nm 程度のナノ粒子の状態でキチン上に存在することも明らかにした。

第 4 章では、可視光応答型光触媒である SrTiO<sub>3</sub>:Rh にルテニウムナノ粒子を担持した触媒 Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh が可視光照射条件下アルコールの脱水素化反応を促進し、アルデヒドと水素を与えることを報告している。本章では Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh が可視光照射条件下、常温で一級および二級アルコールの脱水素化反応を促進し、それぞれアルデヒドまたはケトンを与えることを示した。さらに本反応ではケトン、アルキン、オレフィンやカーバメイトなどの塩基や還元条件下で共存困難な官能基も保持され、さらにアリルオレフィンを用いた場合も、高いシス-トランス選択性で目的生成物を与えることを明らかにした。本脱水素化反応では、SrTiO<sub>3</sub>:Rh 担体上の塩基点とルテニウム粒子の酸点が基質の取り込みや酸化およびプロトンの還元を協動的に促進する機構を想定している。アルコールの脱水素化反応を経たカルボニル化合物と水素の合成反応は吸エルゴンの反応であり、本研究の結果は Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh が光エネルギーを化学エネルギーに変換することで反応が促進することを示したものである。なお走査型電子顕微鏡や X 線回折装置を用いた SrTiO<sub>3</sub>:Rh の解析から、調製条件による形態や純度の変化を確認し、高純度な SrTiO<sub>3</sub>:Rh を得るための要件を明らかにした。