別紙１－１

# 論文審査の結果の要旨および担当者

| 報告番号 | ※　甲　第　　　号 |
|---|---|

氏　　　　名　松岡　亜季

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)

論文審査担当者

主　査　名古屋大学大学院理学研究科
准教授　博士（工学）　斎藤　　進

委　員　名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教　授　博士（工学）　伊丹　健一郎

委　員　名古屋大学物質科学国際研究センター
教　授　博士（理学）　唯　美津木

# 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨



多官能性触媒は有機物質合成のための触媒開発における中心的な触媒設計概念のひとつであり、触媒内に有する複数の官能基によって基質や反応剤を選択的に活性化し、目的生成物を効率的に得ることを指向している。申請者はルテニウムを中心金属元素とした多官能性触媒を研究対象として、分子触媒における新しい多官能性を発見した。加えて固体ルテニウム触媒と熱もしくは光を用いた官能基選択的な有機合成反応の開発に成功した。

ルテニウム錯体触媒を用いた芳香族ケトンの不斉水素化および不斉水素移動型還元反応は光学活性アルコールの有力な合成手段である。野依らによって開発された 2 価ルテニウムーパラシメン錯体は一連のルテニウム触媒のプロトタイプとして長く用いられてきた。しかし、パラシメン配位子の詳細な役割は反応遷移状態における基質および触媒の立体配座が複雑であるため不明瞭であった。申請者は反応経路自動探索法と量子化学計算を組み合わせて、アセトフェノンの不斉還元反応における複雑な反応遷移状態を網羅的に導き出した。さらに二百種類程度の遷移構造を解析することで、パラシメン配位子の構造的な特徴に由来する二つの CH/π 相互作用が触媒のパラシメン配位子と基質に含まれる芳香環の間で協同的に働くことを突き止めた。さらにこの相互作用が不斉触媒反応における立体選択性発現の主たる要因であることを明らかにした。これらの結果は化学反応における協同的な複数の CH/π 相互作用の重要性を指摘し、分子触媒を設計するための新たな指針を与える学術的知見として位置づけられる。

次に申請者はキチンを触媒担体としたルテニウム触媒 (Ru/chitin) を開発し、この触媒がニトリルの水和反応による多様なカルボン酸アミド（以下アミドと省略）の合成に有効であることを示した。キチンは自然界に豊富に存在する多糖であり、その側鎖に水酸基およびアミド基を有する。申請者はまずキチンが水中で高い安定性と不溶性を示すこと、側鎖の水酸基およびアミド基がルテニウムナノ粒子の安定化と水素結合を介した水分子の活性化の両方を担う可能性があることに着目し、多官能性触媒を指向したキチン担持ルテニウム触媒を設計した。さらにこの Ru/chitin 触媒がほぼ中性条件下、水中で脂肪族および芳香族ニトリルの水和反応を促進し対応するアミドを選択的に与えることを見出した。本反応は従来の強酸や強塩基を用いる手法や還元的もしくは酸化的な反応条件では分解し得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などを保持したまま目的とするアミドを与える。続いて高分解能透過型顕微鏡を用いて触媒に 2 nm 程度のルテニウムナノ粒子が存在し、その大きさは反応後も維持されることを明らかにした。その上で Ru/chitin が回収再利用やグラムスケールでの反応にも耐えうる頑健な触媒としての潜在能力を秘めていることを証明した。

最後に申請者は多官能性触媒の概念を可視光応答型光触媒へと応用することで、高い官能基選択性を示すアルコールの光触媒的脱水素化反応の開発に成功した。本反応ではルテニウムを担持しロジウムをドープしたチタン酸ストロンチウムを光触媒として用いることで一級アルコールからアルデヒドが、二級アルコールからはケトンが選択的に得られる。カルボン酸への過剰酸化はほぼ抑えられ、酸化剤や開放系は必要としない。熱的な閉鎖系では進行し得ない吸エルゴン的な水素放出が水の存在下、可視光の照射によって進行する。申請者は本手法の基質適用範囲を明らかにする過程で、従来不可能であった炭素−炭素多重結合や窒素官能基を含むアルデヒドの直截的合成にも成功した。また走査型電子顕微鏡と X 線回折測定装置を用いて触媒の合成法と構造、触媒活性の関係を明らかにした。

以上の成果は、選択的な有機合成を可能とする多官能性触媒の新たな設計指針を提示し、医薬品や機能性材料などの複雑な有用物質の効率的合成に必要とされる方法論を提供したものであり、有機合成化学における重要な学術基盤構築の一端に大きく貢献したものと高く評価できる。したがって申請者は博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認められる。