

別紙 4

報告番号	※	甲	第	号
------	---	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

Development of Catalytic Molecular Surface

論文題目

for Hydrogenation Reactions

(分子性の触媒表面の開発とその水素化反応への応用)

氏 名

三浦 隆志

論 文 内 容 の 要 旨

水素化は、水素分子（水素ガス）を不飽和結合に付加する反応であり、オレフィン類のみではなく、カルボニル類やイミンなど多様な基質に有効である。さらに、有害物質の副生がなく、環境調和性に優れており 21 世紀の有機合成化学の分野で再度注目を集めている。水素化は原理的に原子効率 100%の反応であり、基質として用いる水素分子（ H_2 ）は目的化合物に完全にに取り込まれる。これまで、比較的反応性の高いカルボニル化合物であるアルデヒドやケントンの触媒的水素化は盛んに研究されており、工業的にも利用されてきている。また現在水素は、主に化石資源の水蒸気改質により生産されてはいるものの、水の光分解を用いる手法もさかんに研究されており、将来的に水素はクリーンエネルギーとなりうる。しかしながら、カルボン酸、アミド、エステル、多糖類、タンパク質などのバイオマス由来化合物の触媒的水素化は現在、発展途上にある。これらは熱力学的に安定なカルボキシ基を多く有するだけでなく、高い酸（素）化状態にある。同じ天然資源のなかでも高い還元状態にある化石資源とは真逆の性質である。そのため、還元反応、特に水素化はバイオマス由来化合物の化学変換法として有望である。現在まで、これらの化合物の還元には $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 、DIBAL、RedAl、borane (BH_3)、silane (R_3SiH) などの強力な還元剤や、膨大な熱エネルギーを要した。しかしながら、これら強力な還元剤は、反応の進行に伴い多量の塩廃棄物の副生を伴うため、大規模利用に適さない。現在まで、バイオマス由来化合物の触媒的水素化の既存例はあるものの、低い化学選択性、激しい反応条件、基質適応範囲の狭さなど改善の余地がある。他方で人工的な有用物質、例えば、合成高分子などの多くは非分解性であり、廃棄物として蓄積され続けている。これら廃棄物を分解し有効再活用するための技術開発が急務であるなか、触媒的水素化によってその解決の糸口が見出せる。この様な取り組みは、持続可能な社会を実現するために必須な第一歩である。

一般的に、水素化触媒は均一系触媒と不均一系触媒に分類でき、それらは共に長所と短所を併せもつ。均一系触媒は分子設計における柔軟性はあるが、比較的失活しやすい。反対に、不均一系触媒は高い頑健性を有してはいるが、苛酷な反応条件

を要するために望まない化合物の副生を伴う。そこで不均一系（固体）触媒のもつ活性表面を「分子性の触媒表面」として均一系（分子）触媒に導入することで、両方の長所を併せもつ新触媒の創成を目指した。本研究では主な反応物質としてカルボン酸アミドを標的とし、分子性の触媒表面の開発に取り組んだ。

本博士論文は、序論および本論三章より構成されている。

序論では、既存の基幹物質生産法と水素化による新資源開拓の可能性について説明し、さらにアミドの触媒的水素化の先行研究を概観し、本論文の背景、目的、および概要を述べている。

第一章では、「分子性の触媒表面」の概念に基づき、二つの PN 型二座配位子を有する Ru 錯体 (RUPCY) を設計・合成し、その触媒能について調査した。高温・高水素圧にも耐えうる頑健な骨格を触媒にもたせるため、遷移金属への配位が強いピリジンとアルキルホスフィンを配位子に導入した。さらに、触媒の内外圏を協奏的に働かせるための「分子性の触媒表面」構築に必要な NH または CH 部位は、触媒活性種形成時にピリジン環の脱芳香族化を伴いながら必然的に誘起されると考えた。検討の結果、触媒前駆体に RUPCY、添加物にかさ高い塩基を用いることで、様々なカルボン酸アミドの C-N 結合切断選択的な水素化に成功した。さらに、ほぼ中性 pH 条件下でも同様に反応が進行することも確かめた。また、別途調製した触媒を用いることで、より穏和な条件下でのアミドの水素化が可能となった。調製した触媒に関しては、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) および NMR 測定の結果から、興味深い事実が明らかとなった。配位子中に含まれるピリジン環が還元によりピペリジンへと変換される。さらに、配位子の脱配位による触媒の濃度低下も示唆された。また水銀テストの結果、触媒機能の低下は観測されず、本反応が触媒の崩壊により生成したナノパーティクルではなく残存する分子触媒により促進されることが判明し、掲げた触媒設計指針の有効性が示された。

第二章では、前章で開発した RUPCY を改良し、新たな触媒前駆体として Ru 錯体 (RUIP2、RUPCY2) を開発した。RUPCY のもつ二つの PN 型二座配位子を結合し、PNNP 型四座配位子とすることで触媒の頑健性の向上を試みた。さらに、配位子内の共鳴構造が広がることで、穏和な条件下での触媒活性種形成が可能と考えた。検討の結果、ペプチドや合成高分子を含む非常に多くの不活性型アミドの水素化を実現した。RUIP2 および RUPCY2 は、高温・高水素圧から低温・低水素圧まで様々な反応条件下で作用する。また、ESI-MS 測定の結果から、反応条件の違いにより一種類の触媒前駆体から多様な「分子性の触媒表面」が誘起されることも見出した。ここで観測される多様な触媒の休止状態は異なる「分子性の触媒表面」に相当し、それらは水素化を促進するうえで必要な共通構造 (H-Ru-X-H: X = N, N=C-C-H など) をもつ。

第三章では、一、二章で開発した多様な「分子性の触媒表面」を用い、アミド以外の 11 種類の不飽和化合物の水素化を試みた。我々の触媒系はこれら全ての化合物の水素化に有効であり、基質それぞれが示す触媒への影響についても一部明らかになった。アミドやイミンは触媒作用を促進し、アルデヒドやアルキンは触媒作用を阻害しやすいことが確認された。しかしながら、この不活性化は反応温度・水素圧を上昇させることで再活性化できる。異なる「分子性の触媒表面」を用いることで多彩な不飽和基が水素化されると同時に、ある特定の官能基のみを水素化できることも示された。

これら本論全三章の結果から、「分子性の触媒表面」概念の水素化における広範な有用性が証明された。