

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 三浦 隆志

論 文 題 目 Development of Catalytic Molecular Surface 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)

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) 山口 茂弘

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

論文審査の結果の要旨

水素化は、分子状水素 (H_2 : 水素ガス) を有機分子の不飽和結合に付加させる反応である。有害物質や廃棄物の副生がなく、環境負荷低減性に優れており 21 世紀の有機合成化学と資源問題解決に向けて再度注目を集めている。特にアミド、カルボン酸、エステル、アルコールを多くの官能基としてもつタンパク質類、脂肪酸類、糖類などバイオマス由来化合物の水素化は、再生可能資源の有効利用法としてその実現が強く求められている。しかしながら熱力学的かつ速度論的に極度に安定なそれら化合物の水素化法は現在、発展途上にあるが決定打に欠けている。水素化触媒は均一系触媒と不均一系触媒に大別でき、それらは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に富むが、比較的失活しやすい。逆に、不均一系触媒は頑健性をもつが、苛酷な反応条件下で望まない生成物の副生を伴う。申請者は不均一系 (固体) 触媒のもつ活性表面を「分子性の触媒表面 (分子触媒表面)」として均一系 (分子) 触媒に導入することで、両者の長所を併せもつ新触媒の創製をアミドの水素化を主な標的反応として検証した。その結果、C-N 結合切断選択的なアミドの水素化において世界最高性能を有する分子表面 (触媒前駆体) とそれから誘導される分子触媒表面の開発に成功した。

まず、高温と高水素圧にも耐えうる頑健な骨格を分子触媒表面にもたせるため、高い配位能をもつトリアルキルリン原子 (P) とピリジン窒素原子 (N) を含む PN 型二座配位子を二つ配位させたルテニウム (Ru) 錯体 RUPCY を設計のうえ合成した。RUPCY の水素化触媒能について検証したところ、分子表面から触媒を誘導する段階でそのピリジン部位が完全に水素化され H-Ru-N-H 構造からなる分子触媒表面が誘起されることを発見した。この知見に基づき、分子触媒表面の内外圏が渾然一体となり協奏的に働く「二官能性触媒作用機構」を提唱している。

続いて、分子触媒表面の頑健性の向上、および金属-配位子間の共鳴構造の拡がりによる穏和な条件下での触媒活性種の形成を目指している。RUPCY を改良した第二世代の分子表面 (触媒前駆体) として PNP 型四座配位子をもつ Ru 錯体 RUPCY2 および RUIP2 を開発した。特に RUIP2 は、第一世代 RUPCY を含め既存のどの金属錯体と比較してもより低温および低水素圧下で高活性触媒へと誘導され最高触媒回転数は 10000 程度にまで達した。立体的に嵩高い/小さいアミド、芳香族/脂肪族アミド、一級/二級/三級アミドなどの電子的および立体的性質の違いによらず多彩な不活性アミドを水素化できる。オリゴペプチドやアミド系合成高分子など複数のペプチド結合を分子内にもつ高官能基化されたポリアミドの水素化も実現した。CO₂ からジメチルホルムアミドを経て CH₃OH を生産するルートを開拓した。RUIP2 に基づく第二世代の分子触媒表面は、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。触媒休止状態の構造解析の結果から配位子が Ru から脱離しないこと、すなわち分子触媒表面の「構造的頑健性」を示すと同時に、触媒誘導段階の反応条件の違いによって単一の分子表面から多才な分子触媒表面が誘起されるという「構造的柔軟性」を見出し、所期の目標を達成した。多種多様な分子触媒表面はそれぞれ異なる触媒活性を示し、それらはアミドへの水素移動を説明するうえで妥当な結合共役型の共通構造 (H-Ru-X-H: X = N, N=C-C-H 等) をもつことを証明した。

最後に、多才な分子触媒表面を用いることで、アミド以外で 11 種類の異なる官能基をもつ不飽和化合物の水素化を実現した。これら 11 種類が共存していてもほぼすべての官能基を水素化できる。これは既存の水素化触媒とは一線を画する特徴である。単一の分子表面から誘導した異なる分子触媒表面を用いることである特定の官能基、例えばアルジミンに先んじてケトンを選択的に水素化することもできる。既存の触媒系とは全く逆の選択性を示すことから、申請者の新触媒設計概念の斬新性と優位性を示すものである。

以上の研究成果は、最も不活性なカルボニル化合物であるアミドを水素化する触媒の新設計指針を提示したのみならず、基幹原料化するための最も優れた方法論を提供したといえる。今後バイオマス資源に豊富に含まれるアミド基以外の不活性官能基を多彩な炭素源として有効活用するうえで重要な学術基盤の構築の一端に大きく貢献したと高く評価できる。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。