

論文審査の結果の要旨

氏名 唯 美津木

人類社会に有用必須物質の効率的合成はほとんど触媒の働きによって実現されている。効率的な触媒作用には、高活性、高選択性、安定性が要求されるが、これらの特性を兼ね備えた触媒表面の活性構造の設計は依然として困難な課題である。本論文提出者は、構造の規定された金属錯体を触媒前駆体として用い、表面固定化と分子レベルインプリンティング（分子刷り込み）を組み合わせた新規触媒設計法を提案し、立体形状選択的、不斉選択的な新規触媒表面の分子レベル設計に世界に先駆けて成功した。また、表面上で金属錯体の不斉自己組織化現象を発見し、不斉選択酸化カップリング触媒機能を創出した。本論文は7章よりなる。

第1章は、本論文のイントロダクションであり目的と背景を述べている。

第2章は、本論文提出者が見いだしたアルケンヒドロアミネーション活性を有する固定化Pd錯体の調製法と触媒特性を述べている。ヒドロアミネーションは、C-C結合の生成による有用な新規アミン合成法であるが、アルケンアルキンに比べて活性化が難しく、アルケンのヒドロアミネーション活性を有する不均一系触媒は無かった。本触媒は、高活性、再利用可能な優れた触媒機能を持つ初めての不均一系触媒である。

第3章、第4章、第5章は、生体酵素触媒にも繋がる可能性のある分子レベルインプリンティング触媒の設計と触媒機能についてまとめたものである。本論文提出者は、生体酵素触媒のような分子認識能と高活性を同時に発現可能な触媒システムの人工合成を目的として、表面の固定化錯体触媒の配位子を鑄型分子とする表面分子レベルインプリンティング法を初めて提案し、世界に先駆けて分子レベルインプリンティング錯体触媒の創出に成功した。第3章では、SiO₂表面上に配位不飽和活性Rhモノマーとその近傍の鑄型分子形状の反応空間キャビティを作成し、メチル基一つを識別できる高い形状・サイズ選択水素化触媒機能の創出に成功した。第4章では、分子レベルインプリンティングRhダイマー触媒の設計と形状選択的水素化反応制御を実現し、インプリンティングの詳細をDFT計算により検討して、SiO₂マトリックス形成過程において、

P(OCH₃)₃間の立体反発が増加して一つのP(OCH₃)₃が脱離した中間体構造が存在し、この構造がインプリントされることを明らかにした。また、金属錯体の配位方向性、鑄型形状のキャビティ、SiO₂マトリックス内壁により、アルケ

2

ンのRhへの配位が立体選択的に制限され、表面で高い形状選択性が発現することを結論した。第5章では、アミンを鑄型分子としたモレキュラーインプリンティングRhモノマー触媒の設計に成功している。

第6章では、シッフ塩基バナジウム錯体のSiO₂表面での不斉自己組織化と2-ナフトール不斉カップリング触媒反応を述べている。本論文提出者は、不斉シッフ塩基バナジウムモノマー錯体をSiO₂に固定化すると、Si-OHとバナジウム錯体の反応がトリガーになり、表面でバナジウム錯体が不斉自己組織化する新規現象を発見した。自己二量化空間がキラリティを持ち、2-ナフトールの酸化的カップリングによるBINOL合成反応に世界最高レベルでの不斉選択性を持つ触媒機能を示すことを見いだした。シッフ塩基バナジウム前駆体は触媒活性を示さないが、不斉自己組織化会合体は転化率96%、選択性100%、90% ee不斉選択性でBINOLを生成することを示し、新たな研究領域を開拓した。

第7章は、本論文全体の結論である。

以上、本論文提出者は、固定化金属錯体の配位子を鑄型分子としたモレキュラーインプリンティングを提案し、世界に先駆けて表面モレキュラーインプリンティング触媒の開発に成功した。また、SiO₂表面上でのバナジウム錯体の不斉二量化現象を発見し、形成された新規不斉バナジウムダイマーが2-ナフトールの不斉カップリング反応に高い不斉選択性を示すことを見出した。これらの結果は、不均一系選択触媒機能の効率設計の新規指針を与えるものである。本論文でのこれらの成果は物理化学、特に触媒化学に貢献するところ大である。なお、本論文の研究は、岩澤康裕・佐々木岳彦・紫藤貴文・島本倫男・谷池俊明・Lakshmi M. Kantam・小島憲道・泉康雄との共同研究であるが、本論文提出者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本論文提出者の寄与が極めて大きいと判断する。

従って、博士(理学)の学位を授与できると認める。