

# 論文審査の結果の要旨

氏名 田中里佳

有機官能基はその性質・形状を容易に制御することができ、また近年、無機物質では実現が困難な触媒特性を有する有機分子触媒への展開も注目されている。一方、不均一系触媒は活性種を表面に固定化することで、分離・回収・再使用が容易になるだけでなく、表面へ新たな機能を付与することで従来にない触媒設計が可能となる。即ち、固体表面という特異な反応場に分子形状と触媒作用を自在に制御できる有機官能基を導入することで、新規活性種を表面上に構築し、目的の触媒機能を創出できると考えられる。本研究では、固体表面上へ導入した固定化不斉金属錯体の不斉触媒作用に対する有機官能基の不斉増幅効果の発見、および固体酸表面上での有機官能基化による優れた酸塩基機能触媒の開発に成功した。本論文は4章から成っている。

第1章では、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、固定化不斉金属錯体の不斉触媒作用が、不斉を持たないアキラルな有機官能基で表面を修飾することにより、不斉収率が著しく増大する新現象を述べている。固定化錯体触媒は担体表面の不規則性や、錯体と表面との無秩序な相互作用のため、最も高度な立体制御を必要とする不斉合成触媒への展開は困難であるとされてきた。均一系不斉錯体触媒で行われる立体的に嵩高い配位子を用いる方法は、表面上での錯体の活性を極端に低下させてしまうため、固定化触媒に応用できない。本研究では、表面への不斉金属錯体の固定化と、その表面での官能基修飾法により、表面を利用した高活性構造と不斉反応場空間を同時に構築することで、新規表面固定化不斉錯体触媒の設計に成功している。即ち不斉 Cu 錯体を用い、天然物生合成や創薬の分野で重要な不斉 Diels-Alder 反応を調べ、アキラルな有機修飾による不斉誘起効果を見出した。開発した触媒のキャラクタリゼーションは、固体 MAS NMR、FT-IR、UV/VIS、XRF、XPS、ESR、XAFS を用いて行い、不斉誘起効果が金属錯体の配位子への糊効果によると結論している。

第3章では、シリカアルミナ表面への有機塩基固定化による酸塩基両機能触媒の表面設計と Michael 付加反応への応用を検討した結果を述べている。核付加反応においては、求核剤を塩基点で活性化すると同時にもう一方の基質分子である求電子剤を酸点に配位させることで、効率的な反応の進行が可能となる。この酸・塩基両機能を有する反応系は均一系触媒の分野で報告されているが、それらの触媒は反応系からの分離・再生が困難であり、なおかつ強力な酸、塩基を用いると活性種同士の中和により失活してしまい触媒として使用できない。そこで、酸点を持つシリカアルミナ表面を用いて、その表面に有機塩基を固定化することで、中和を防ぎ、新規酸塩基両機能触媒の開発に成功した。調製したシリカ

アルミナ固定化有機アミン触媒 (SA-NEt<sub>2</sub>) は元素分析、固体 <sup>13</sup>C、<sup>29</sup>Si MAS NMR、FT-IR によりキャラクターゼーションを行って表面固定化構造および固定化中間体を推定している。成果の例として、炭素-炭素結合形成反応に有用な Nitroalkane の Michael 反応があげられる。従来この反応は均一系強塩基を用いて行われてきたが、これらの試剤は取り扱いが煩雑であり、また副反応が進行するなどの問題がある。そこで、効率的な Michael 反応系を達成するため、開発した有機触媒を用いて nitroethane と methyl vinyl ketone との反応を検討したところ、93%の高収率で目的の生成物を得た。担体のみや前駆体の DAPS、及び均一系塩基として triethylamine を用いた場合では反応はほとんど進行しない。また、強塩基である NaOEt では副反応が進行し、目的生成物の収率は著しく低下した。本触媒は反応後容易に反応系から分離・回収でき、ほぼ活性を維持したまま再使用可能である。

第4章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文では、有機官能基による表面修飾法を用いることで、表面活性種の不斉選択性、反応選択性を制御し、従来にはない高機能を有する新規触媒系の構築に成功した。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。また、本論文の研究は、本論文提出者が主体となって考え実験と計算を行い解析したもので、本論文提出者の寄与は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ものと認める。