

審査の結果の要旨

氏名 田中 亮

学位論文研究においては、「9 族遷移金属触媒を用いた一酸化炭素及び二酸化炭素の変換反応の開発」を目的として研究を遂行した。

一酸化炭素や二酸化炭素といった炭素を一つだけもつ化合物は「C1 資源」と呼ばれ、安価で入手容易なことからその活用法が注目されている。したがって、一酸化炭素や二酸化炭素を有効利用する触媒反応の開発は、化学産業において重要な課題である。また 9 族遷移金属触媒と一酸化炭素や二酸化炭素の反応は素反応レベルで多く知見が得られており、これらの知見を新規変換反応へと応用することは重要な課題である。

第二章において触媒の不斉ヒドロホルミル化を用いた光学活性 α -ヘテロアリールプロパン酸の合成をおこなった。BINAPHOS を配位子とするロジウム錯体を触媒としたビニル置換ヘテロ環化合物の不斉ヒドロホルミル化とそれによって得られる α -ヘテロアリールプロパナールの酸化によって光学活性な α -ヘテロアリールプロパン酸の合成に成功した。薬理活性の全く異なる α -ヘテロアリールプロパン酸の両エナンチオマーを選択的に作り分ける手法は今までに 2-フリル基を持つものしかなく、収率も低かった。今回より基質適用範囲の広い、信頼性のある合成手法を開発した点は意義深いと考えられる。また α -ヘテロアリールプロパナールの酸化においては、これまでアルデヒドの酸化に有効であった酸化剤のほとんどがラジカル的な酸化により 1 炭素減少したメチルケトンを与えるため、ラジカルトラップ剤の併用が必須であるという新たな知見を得た。今まで例の無かった α -ヘテロアリールプロパナールの酸化について問題点と解決法の両方を明らかにした点でこの研究は意義深いものと考えられる。

第三章においては、二酸化炭素を用いた反応として、水素化によるギ酸塩の合成反応に注目し、高活性なイリジウム錯体触媒の開発をおこなった。新規な PNP トリヒドリドイリジウム(III)錯体を合成し、二酸化炭素の水素化触媒として用いたところ、水酸化カリウム水溶液中での触媒回転頻度は毎時 15 万回に達し、従来系の最高値と比べ 1.5 倍程度に向上した。また、触媒回転数は従来系の最高値の 15 倍程度となる 350 万回に達した。二酸化炭素の水素化においては、最も高い触媒活性と最も長い触媒寿命を同時に実現した系は今までに存在しなかったため、意義深いと考えられる。また反応機構の考察を行い、中間体と考えられる錯体を単離することによって、トリヒドリドイリジウム錯体を用いた二酸化炭素の水素化反応は、イリジウムヒドリドへの二酸化炭素の挿入、脱プロトンと配位子のピリジン環の脱芳香化を伴うホルミル基の脱離、水素の付加という 3 段階を経て触媒的に進行していると推定できた。またこれら 3 段階の機構について、計算化学による機構の解明を試みた結果、反応の律速段階はジヒドリドアミド錯体に配位した水素の不均等開裂であり、活性化エネルギーは 25.1 kcal/mol と求められた。この結果は反応活性が水素圧に大きく依存するという実験結果に合致するものであった。これまでに 9 族遷移金属と二酸化炭素の素反応に関する知見は多く得られていたが、このように考えられる中間体を全て単離または観測し、触媒サイクルの全容を明らかにした研究はこれまでに無く、今後二酸化炭素の水素化触媒の改善を行う上での土台となる知見である。よって、これらの知見は意義深いと考えられる。

第四章においては、二酸化炭素の水素化の逆反応であるギ酸もしくはギ酸塩の脱水素化反応について検討し、第三章で合成したイリジウムトリヒドリド錯体が高い活性を示すことを明らかにした。ギ酸トリエチルアンモニウムの脱水素化における触媒回転頻度は毎時 12 万回に達し、従来系よりも高い値を示した。この結果は第三章の結果と合わせると、ギ酸塩と水素との相互変換が同一の触媒でおこなえるということを示唆する。このような触媒の例は今までに無かったため、意義深いと考えられる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。