

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	含窒素ヘテロ環構造をもつルテニウムおよび銅触媒の開発と炭素 - 酸素不飽和結合の水素化反応への応用
Title(English)	Development of Ru and Cu Catalysts Supported by Nitrogen Heterocycle Structures and Their Application to Hydrogenation of Carbon Oxygen Unsaturated Bonds
著者(和文)	亘理龍
Author(English)	Ryo Watari
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4166号, 授与年月日:2020年4月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:桑田 繁樹,小坂田 耕太郎,田中 健,本倉 健,横井 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4166号, Conferred date:2020/4/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	亙理 龍	
論文審査員	氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査 桑田 繁樹	准教授	横井 俊之	准教授
	小坂田 耕太郎	教授		
	田中 健	教授		
	本倉 健	准教授		

本論文は「含窒素ヘテロ環構造をもつルテニウムおよび銅触媒の開発と炭素-酸素不飽和結合の水素化反応への応用」と題し、全七章で構成されている。

第一章「序論」では、遷移金属触媒による極性官能基の水素化反応について概観している。求電子性の低いカルボニル化合物の水素化還元における、金属-配位子協奏機能にもとづいた触媒設計の有効性を論じるとともに、マンガンや鉄などの安価な3d遷移金属を貴金属の代替として活用する近年の触媒開発動向を整理し、本研究の目的と意義を述べている。

第二章「プロテックアミンキレート配位子 (LN^H) をもつ Cp*Ru 錯体触媒を用いたエステルおよびラク톤の水素化反応の開発」では、金属-配位子協奏機能触媒による還元困難なカルボン酸誘導体の水素化反応としてエステルおよびラクトン基質に焦点を当て、プロテックアミンがキレート配位した Cp*Ru 錯体の水素化触媒活性を調べている。その結果、2-ピコリルアミン (NN^H) 配位子をもつ Cp*Ru 錯体触媒が、100 °C、基質/触媒比 = 100 の条件で種々のエステル類を水素化し、対応するアルコールを高収率で与えることを見いだしている。触媒構造と水素化活性の相関を調べ、配位子のプロトン性部位が触媒機能の発現に必須であることを明らかにしている。さらに、キラルアミン配位子をもつ Cp*Ru 触媒を用い、塩基性条件下、カルボニル α 位に中心性不斉を有するラク톤を水素化し、動的速度論的光学分割を伴う不斉還元によって対応する光学活性ジオールを得ている。

第三章「NHC-アミンキレート配位子を有する Cp*Ru(CN^H) 錯体触媒を用いたカルボン酸アミドおよびラクタムの水素化反応」では、エステルやラクトン類よりもさらに還元が困難なカルボン酸アミドの水素化反応に適用可能な分子触媒を開発している。N-ヘテロ環カルベン (NHC) を導入したプロテックアミンキレート配位子 (CN^H) をもつ新規 Cp*Ru(CN^H)錯体を触媒として用いると、種々のカルボン酸アミドおよびラクタムが、反応温度 30~90 °C、基質/触媒比 100 の条件で反応し、炭素-窒素結合が選択的に水素化開裂した生成物を与えることを見いだしている。90 °C 以下の比較的温和な条件でカルボン酸アミドの触媒的水素化反応を実現した初めての例である。

第四章「銅塩と 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) の協働による二酸化炭素の水素化反応」では、二酸化炭素の水素化反応に有用な、新たな均一系 Cu 錯体触媒を設計している。電子供与性が強いアミジン塩基に着目して二酸化炭素の水素化触媒系を探索した結果、有機強塩基の DBU による顕著な反応促進作用を見いだしている。Cu 塩と DBU からなる二元系触媒は、100 °C で二酸化炭素を水素化還元し、触媒回転数 163 でギ酸の DBU 塩を与えている。別途単離した DBU-Cu 錯体も同等の触媒活性を示すという結果をもとにして、DBU は単なる塩基として機能するだけでなく、Cu に対する配位子として触媒活性種を形成すると結論している。

第五章「多座アミジン配位子を有する Cu 錯体触媒を用いた二酸化炭素の水素化反応」では、3d 遷移金属錯体触媒の耐久性とヒドリド還元能を高める上で有用な多座配位子をもつ金属錯体を合成し、二酸化炭素の水素化反応に適用している。具体的には第四章の知見をもとに複数のアミジン構造を配位子としてもつ Cu 錯体触媒を合成している。とくに、二座キレート型のビスアミジン構造を有する新規 Cu 錯体が二酸化炭素を効率よく水素化してギ酸塩を与え、反応温度 100 °C における触媒回転数は 1660 に達している。

第六章「DBU 修飾ポリスチレン担持 Cu 触媒による炭素-酸素不飽和結合の水素化反応」では、Cu に対するアミジン化合物の優れた配位能力を活かし、ポリマー上に DBU 構造をもつポリスチレンを Cu 種の担体とする新たな不均一系水素化触媒を開発している。水素雰囲気下、DBU 修飾ポリスチレンとアセチルアセトナト銅(II)錯体をメタノール中で加熱攪拌すると、効率よくポリマー上に Cu が取り込まれ、Cu ナノ粒子が形成されることを見いだしている。得られたポリマー担持 Cu ナノ粒子の X 線分光分析や電子顕微鏡観察、元素分析によって、Cu の価数や触媒組成を調べ、触媒が DBU 構造を維持していることを明らかにしている。このポリマー担持 Cu ナノ粒子を水素化触媒として用いると、種々のケトンが反応温度 90 °C、基質/触媒比 100 の条件で還元され、ろ過と溶媒留去という単純な後処理のみで、対応するアルコールを高収率で得ている。本触媒は類似の不均一系 Cu 触媒と比較して、少ない触媒添加量で機能する。また 6 回の繰り返し使用に耐え、Cu 原子が反応溶媒中に溶出しにくい、堅牢な触媒であることを示している。

第七章「総括」では、本研究の成果をまとめ、今後の展望を述べている。

これを要するに、本論文は求核性の高い金属-ヒドリド種を形成する触媒設計による、高効率な炭素-酸素不飽和結合の水素化触媒について述べたものであり、工学上並びに工業上貢献するところが大きい。よって博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。