

## 論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木 綾

本論文は、金属ナノ粒子触媒によるタンデム酸化反応および芳香族化合物の水素化・脱水素化反応の開発を行った結果について、7章に渡って述べたものである。有機合成化学の分野では、不均一系触媒を用いた連続フロー反応が理想的な反応系を与えるものとして注目を集めている。しかしながら、一般に不均一系触媒は均一系触媒に比べ低活性であり、また触媒の頑強性が十分でないことから、連続フロー反応による精密有機合成の成功例は限られている。そこで本論文では、高活性で特異な選択性を示す金属ナノ粒子を固定化した不均一系触媒に着目して研究を行った。

序論に続く第2章では、金属ナノ粒子触媒を用いたタンデム酸化反応によるキラルエステルの合成について述べている。タンデム酸化反応は、酸化反応および求核付加反応を含む連続多段階反応であり、複雑な構造を有する分子の効率的な合成を可能とする重要な反応である。本論文では、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) を担持したポリマーと、当研究室で開発した酸化触媒とのコアシェル型触媒を調製し、本触媒がベンジルアルコールのタンデム酸化-オレフィン化反応において高活性を示すことを明らかにしている。

第3章では、金属ナノ粒子触媒を用いたバッチおよび連続フロー反応による芳香族化合物の水素化反応について述べている。芳香族化合物の水素化反応は、医薬品等生理活性物質の合成において、非常に重要である。また、クリーンなエネルギー源である水素を、芳香族化合物の水素化反応により有機ヒドライドとして貯蔵・運搬する手法が近年注目を集めている。これまでの本研究では、反応に高温・高圧が必要であったため、本論文では、温和な条件下で行うことのできる不均一系触媒の開発を行なっている。初めに、種々のポリシラン-塩基性アルミナ担持金属ナノ粒子触媒 (DMPSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-metal) を調製し、トルエンの水素化反応に用いたところ、DMPSi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rh/Pt が高活性を示すことを明らかにしている。本触媒は、かさ高いアルキル基やカルボキシル基、アルコール基、アミド基等、種々の官能基を有する芳香族化合物およびヘテロ芳香族化合物の水素化において、高収率をもって目的物を与える。また、医薬品前駆体の合成にも適用可能であることも示している。すなわち、3-エチルニコチネート

の水素化反応は、種々の生理活性物質にしばしば見られるピペリジン骨格を与えるが、生成する中間体が安定性のために、これまでの報告では 100 気圧の水素を要していた。これに対して本触媒を用いると、10 気圧にて円滑に反応が進行することを明らかにしている。さらに、本触媒は 10 回の使用にわたり金属の漏出なしに高活性を維持することも示している。次に、より効率的な水素化反応を目指し、本反応を連続フロー条件下で行なっている。すなわち、触媒を充填したカラムに基質と水素を流通したところ、幅広い基質において反応は円滑に進行し、特にトルエンの水素化反応では、50 日以上もの間、目的物が定量的に得られることを明らかにしている (TON:  $1 \times 10^6$ )。また興味深いことに、連続フロー反応は、全ての基質においてバッチ反応と比較して同等もしくは高い反応性を示すことも明らかにしている。さらに、水素化反応の選択性が、基質のかさ高さ、触媒への吸着能、また反応の形式によって制御可能であるということを見出している。

第 4 章では、金属ナノ粒子触媒を用いた還元的アミノ化による第二級アミンの合成について述べている。前項の水素化反応において得られた副生成物の生成反応機構からヒントを得て、第一級アミン存在下でアニリンの水素化反応を行うことで、イミン中間体を求電子剤とした直接的第二級アミン合成を考案、実際に、 $\text{DMPSi/Al}_2\text{O}_3\text{-Rh/Pt}$  の存在下、目的物が良好な収率で得られることを明らかにしている。また対照実験により、イミンの生成がアニリンの部分水素化によるエナミンの異性化によるものであることが確認され、本反応が水素移動反応を経る以前の報告例と異なる反応機構で進行していることも明らかとなった。

第 5 章では、連続フロー反応を用いたアルカンからアルケンへの形式的水素移動反応について述べている。連続フロー法により、水素ポンペを用いることなく有機ヒドライドを水素源とした不飽和化合物の直接的水素化反応、すなわちアルカンからアルケンへの形式的水素移動反応が達成している。

以上のように、本論文は、金属ナノ粒子触媒を用いる酸化反応、還元反応において、有機合成上、極めて優れた結果を報告している。よって本論文は、博士 (理学) の学位に十分値するものと判定された。