審 査 の 結 果 の 要 旨

氏　　名　　吉 井 大 地

本論文は、「担持金属触媒を用いた C–H 結合変換を伴う反応開発に関する研究」と題し、全 5 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、グリーンケミストリーの概念、触媒の機能と分類、担持金属触媒の調製法と利用例、触媒的な C–H 結合の変換を伴う反応の例についてまとめている。C–H 結合の変換を伴う高難度な液相有機反応に対して優れた機能を有する固体触媒を開発することによって、グリーンケミストリーの観点で優れた利点を有する化学反応や化学プロセスの実現に寄与できることを述べている。しかしながら、固体触媒による C–H 結合の変換を伴う液相有機反応の報告は均一系触媒のそれに比べて少なく、その発展のためには新しい触媒活性種やその調製手法を見出すブレイクスルーが必要であることを指摘している。また、触媒のキャラクタリゼーションや反応機構解析を詳細に行うことによって、固体触媒の設計・調製法、反応機構に関する知見を拡張する必要があることを指摘している。

第 2 章では、CeO_2 担持 Ni 水酸化物触媒 ($Ni(OH)_x/CeO_2$) によるピナコールボラン (HBpin) をホウ素化剤とするアルキルアレーンのベンジル位 $C(sp^3)$–H ホウ素化反応を開発した。本触媒反応系はベンジル位の $C(sp^3)$–H 結合のホウ素化反応に高い活性と選択性を示し、合成中間体として価値の高いベンジルボロン酸エステルの簡易な合成手法となりうる。また、アルキルアレーンを制限基質として反応が進行し、第 2 級のベンジル位 C–H 結合にも適用可能であるといった利点を有している。様々なキャラクタリゼーションにより、CeO_2 担体上の Ni(II) 水酸化物がホウ素化剤である HBpin によって in situ で還元され、高分散な Ni(0) 種が形成されることを明らかにし、これが本反応に対して優れた活性及び選択性を示す不均一系触媒活性種として機能することを示した。また、CeO_2 担体が担持された Ni(II)水酸化物の還元を促進し、さらに担持 Ni 種を担体表面上に高分散に保持する役割を果たしていることを明らかにした。種々の反応機構解析によって、生成した高分散な Ni(0)種がアルキルアレーンのベンジル位 $C(sp^3)$–H 結合の活性化に優れた選択性を有することを明らかにした。

第 3 章では、CeO_2 や Al_2O_3 などの酸化物担体に Cu 水酸化物を担持した触媒 ($Cu(OH)_x$/support) によるビス(ピナコラート)ジボロン (B_2pin_2) をホウ素化剤とするビニルアレーンの脱水素ホウ素化反応を開発した。反応進行に伴って生じるHBpinのアクセプター分子として働く適切なケトン添加することによって、脱水素ホウ素化反応が高い選択率で進行し、合成中間体として価値の高いビニルボロン酸エステルの簡易な合成手法となりうる固体触媒を用いた反応系を確立した。酸化物担体上の Cu(II)水酸化物がホウ素化剤である B_2pin_2 によって in situ で還元され、高分散な Cu(I)種が形成されることを明らかにし、これが本反応に対する不均一系触媒活性種として機能することを示した。また、CeO_2 担体を用いた場合と Al_2O_3 担体を用いた場合で、B_2pin_2 による還元後の Cu 種の電子状態が異なり、これが本反応の触媒活性および選択性に影響を与えることを明らかにした。

第 4 章では、マンガン酸化物 OMS-2 に Au ナノ粒子を担持した触媒 (Au/OMS-2) による β-ヘテロ原子 (N, O, S) 置換飽和ケトンの α,β-脱水素反応を開発した。本触媒反応系は酸素を酸化剤として利用し、優れた環境調和性を有している。担持 Au ナノ粒子触媒の酸素を酸化剤とする炭素–炭素単結合から二重結合への脱水素反応に対する触媒活性を確立するとともに、OMS-2 を担体として利用する触媒設計を行うことによって、優れた活性を有する触媒が実現されている。様々なキャラクタリゼーションおよび速度論解析により、律速段階である酸素による触媒の再酸化過程が OMS-2 担体によって促進されることで、優れた触媒活性が発現することを明らかにした。

第 5 章は本論文全体の総括である。

本論文では、担持金属触媒を用いることによって、C–H 結合の変換を伴う 3 つの反応の開発に成功した。単なる反応開発のみならず、新規不均一系触媒活性種とその調製手法を見出すとともに、触媒の詳細なキャラクタリゼーションと反応機構解析を行っている。また、担持金属触媒特有の触媒設計を行うことによって、優れた活性を有する触媒も実現している。本研究の成果は、固体触媒による重要化合物の新たな合成手法を提供する点に加えて、C–H 結合の変換反応に有効な不均一系触媒活性種やその調製手法に関する知見を提供する点において、固体触媒を用いた液相有機合成の進展・拡張に寄与し、学術的にも工業的にも大きなインパクトを与えるものであると考えられる。

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。