

(続紙 1)

| | | | |
|---|---|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (人間・環境学) | 氏名 | 豊岡 源基 |
| 論文題目 | イリジウム触媒による水素移動反応および脱水素化反応を基軸としたアルコール性資源を活用する分子変換反応の開発 | | |
| (論文内容の要旨) | | | |
| <p>本学位申請論文は、現代社会が抱える課題である環境問題や炭素資源の代替問題、エネルギー問題の解決に向けて、化学、とりわけ有機化学の立場から実験的なアプローチを主軸にした調査の成果をまとめたものである。これらに加え、過去の知見をふまえた深い考察、ならびに現在希求されている技術への展開、さらには将来的な展望を見据えた発展に取り組んだ結果を記述している。</p> <p>第1章は序論であり、科学に関連する現代社会の問題について概説し、その問題に対処するための有機化学分野における研究の現状について述べている。その中で、アルコール性資源を活用すること、触媒的水素移動反応や脱水素化反応を基軸とする分子変換反応を開発することの意義について言及している。</p> <p>第2章では、メタノールによるアミン類の<i>N</i>-メチル化反応について述べている。<i>N</i>-メチルアミン類ならびに<i>N,N</i>-ジメチルアミン類は、医薬品や生理活性物質等に部分構造として含まれているものが多く、合成価値の高い化合物である。本章では、最近開発された含窒素複素環カルベン配位子を持つイリジウム触媒を用い、メタノールをメチル化剤とするアミンの<i>N</i>-メチル化反応の開発に取り組んだ。その結果、脂肪族アミンの<i>N</i>-メチル化反応において、60 °Cという従来にはない低温条件下で、選択的な<i>N,N</i>-ジメチル化が達成された。この触媒系は、広範な脂肪族アミンに対して適用可能であり、<i>N,N</i>-ジメチルアミン類が選択的に得られることを確かめた。さらに、芳香族アミンの<i>N</i>-メチル化反応を検討したところ、反応条件の調整によって、<i>N</i>-モノメチル化と<i>N,N</i>-ジメチル化の選択性を完全に制御できることも明らかとなった。本研究のように、多種のアミンを原料として用い、メタノールによる<i>N</i>-メチル化を広範に実現した例は稀有であり、<i>N</i>-メチル化の選択性を高度に制御した点は高い新規性を有する成果である。</p> <p>第3章では、ジオールからの水素発生を伴うジカルボン酸合成について述べている。ジオールは、再生可能資源のバイオマスから入手可能な有機資源である。また、ジカルボン酸は、高分子材料等の原料として工業需要の高い化合物群である。本研究では、機能性ピリドナート配位子を有するイリジウム錯体を触媒として用い、ジオール水溶液の脱水素化反応による効率的なジカルボン酸合成の開発に取り組んだ。まず、最も工業的利用価値の高いアジピン酸合成をとりあげ、1,6-ヘキサンジオール水溶液の触媒的脱水素化反応について調査した結果、アジピン酸を定量的に生成するとともに、共生生成物として4倍当量の水素を与える反応条件を見出すことに成功した。最適条件下では、他の直鎖脂肪族ジカルボン酸に加え、分岐ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等の各種ジカルボン酸が、対応するジオールを原料として用いることによって高収率で得られることを確認した。さらに、出発物として1,2-ジオールを用いることによって、α-ヒドロキシカルボン酸を選択的に合成する方法としても応用可能であることが</p> | | | |

明らかとなった。このように本章においては、酸化剤や有機溶媒を使用することなく、持続的に入手可能な原料から、ジカルボン酸や α -ヒドロキシカルボン酸を高効率的に合成する手法を確立したことに加え、エネルギーキャリアとして有用な水素を同時生産できる次世代型物質変換法を開発した成果が示されている。

第4章では、セルロースを原料とする水素製造研究の成果について述べている。水素は工業プロセスにおける利用において重要であるだけでなく、エネルギーキャリアとしても価値が高い。本章では水素製造法として、大量入手が可能な有機資源であるセルロースからの触媒的脱水素化に基づく新しい手法の開発に取り組んだ。標準的な結晶性セルロースであるAvicel®を原料とし、溶媒としてイオン液体を使用し、イリジウム触媒の存在下で反応条件を探索したところ、135 °Cの加熱下でセルロースから水素を収率60%で製造することに成功した。これは、過去に知られていた類縁の研究に比べて5倍の水素製造量を実現したものである。また、本手法で発生した水素を燃料電池に注入し、発電することにも成功した。さらに、化学的に純粋なセルロースの代わりに紙資材としてトイレットペーパーを用いた水素製造も可能であることを示した。セルロースが地球上で最も豊富なバイオマス資源であり、非可食性であることから、持続可能な水素製造法の開発研究において重要な成果をもたらしたと主張している。

第5章は結論である。第2章、第3章、第4章で開発した分子変換反応の特徴や得られた知見がまとめられている。本章では、環境負荷の少ない反応系を設計し、優れた特徴を有するアルコール性資源を炭素供給源や水素供給源として活用することに成功したという成果について記述し、本論文全体を総括している。

(論文審査の結果の要旨)

化学は、社会の近代化を支える基盤的技術を提供し、快適で豊かな社会の実現のために多大な貢献をしてきた。一方、環境問題やエネルギー問題等、社会の持続的発展を妨げる問題が顕在化しており、この背景から現代化学に対し、持続可能社会の構築に貢献する物質変換法の開拓が求められている。特に、触媒を利用する新規物質変換反応を開拓することが、環境への負荷低減や持続可能性、さらには経済性の観点から重要視され、新しい発展が希求されている。

本学位申請論文において学位申請者は、持続的に入手可能なアルコール性資源を活用することを念頭におき、イリジウム触媒の性能を利用して、今後の社会において必要とされる新しい物質変換技術の開発に取り組んだ成果を論述している。その成果は以下のとおりにまとめられる。

1) 含窒素複素環カルベン配位子を有するイリジウム錯体が有機分子間の水素移動反応において高い触媒活性を発現することが、過去に明らかにされていた。学位申請者はこれに注目し、熱力学的要因から一般に困難とされてきたメタノールが関わる水素移動反応の開発に果敢に取り組んだ。その結果、イリジウム錯体と、これに結合する含窒素複素環カルベン配位子、さらには反応の際の塩基性添加物や反応条件の精密な制御によって、反応選択性の制御が可能であることを明らかにした。具体的には、脂肪族アミンと芳香族アミンを原料とし、*N*-モノメチル化と*N,N*-ジメチル化生成物をそれぞれ選択的に合成する手段の開発に成功した。本成果は、窒素原子上にメチル基を有する各種のアミン類が、材料化学、薬学、農芸化学等の各領域で重要な化合物群を成していることを考慮すると、極めて重要な成果と認められ、高く評価できる。さらに、入手が容易かつ簡便に取り扱うことができるメタノールをメチル化剤とする安全なメチル化手法としても広く利用されると期待でき、その価値は大きい。

2) ジカルボン酸類は、ナイロンやプラスチックをはじめとする高分子化合物の製造原料として工業界において大規模に生産されている。例えば、6,6-ナイロンを合成するための原料であるアジピン酸は、世界的な年間生産量は400万トンを超えるが、その生産のためには、主に化石資源に由来するシクロヘキサンが利用されている。学位申請者は、化学合成の持続可能性の観点からこの状況を改善する新しい技術の開発が必要と考えた。そして、再生可能資源から誘導されるジオールの水溶液を原料として用い、触媒的な脱水素化反応に基づいてジカルボン酸を合成することを発案し、これに取り組んだ。その結果、さまざまなジオールを原料として用いることにより、直鎖脂肪族ジカルボン酸、分岐ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸の合成を高収率かつ水素ガスの同時生成を伴って実現できることを見出した。本成果は、「有用有機化合物」と「エネルギーキャリアとして有益な水素」とを同時生産するという、これまでの触媒的有機合成の研究領域では意識されてこなかった新しい方法論を提供するものであり、化学合成法設計指針としての新規性を認めることができ、触媒化学研究の新展開の契機となるものと評価される。

3) 水素を活用する低炭素社会、すなわち「水素社会」への移行を進めるためには、化石資源に依存しない水素製造法の確立が最も大きな課題である。例えば、植物の栽培により再生可能な天然有機資源を原料に用い、触媒的脱水素化により温和な条件下で水素を得ることができれば、その意義は大きい。なかでも、廃棄物中のバイオマス資源や、継続的かつ大量に入手が可能なセルロースを原料に用いて水素を製造できれば、社会への貢献は極めて大きいといえる。この背景から学位申請者は、地球上で最も多く存在する有機資源であり、なおかつ非可食性のセルロースの脱水素化に取り組んだ。その結果、セルロースの可溶化に効果的なイオン液体を使用し、セルロース中のアルコール性ヒドロキシ基の脱水素化に有効なイリジウム触媒を組み合わせた触媒系を設計することによって、従来技術に比べて約5倍の効率で水素を製造する新規触媒系の構築に成功した。セルロースからの水素製造法の開拓研究は、化学的手法にとどまらず、生物学的手法を含めて多方面からの取り組みが展開されているが、本研究の成果は大規模化に最も適している錯体触媒を活用する新規手法として、当該研究領域において甚大なインパクトを与えるものであり、高く評価できる。

このように、本学位申請論文は、資源の持続的有効利用と有用物質に変換する低環境負荷技術の開発を目指して、有機分子の構造や機能および金属との相互作用を研究する人間・環境学研究科関連環境学専攻分子・生命環境論講座の趣旨にふさわしい内容であるといえる。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。