

( 続紙 1 )

|   |                                       |    |        |
|---|---------------------------------------|----|--------|
| 京都大学  | 博士 ( 人間・環境学 )                         | 氏名 | 小野田 光貴 |
| 論文題目  | イリジウム錯体触媒を用いアルコール性資源を活用する低環境負荷型反応系の開発 |    |        |
| (論文内容の要旨)   |                                       |    |        |
| <p>本学位申請論文は、持続可能な社会を目指すうえで重要となる、環境汚染問題や資源枯渇問題の解決に貢献することを目的とし、有機化学ならびに有機金属化学の研究領域において、主として実験的アプローチによる調査の結果をまとめたものである。特に、持続的な入手が可能な化学資源としてのアルコールに着目し、これを活用する触媒反応群の開発に取り組み、有用物質合成法やエネルギー貯蔵システムへの発展が期待される成果について記述している。</p> <p>第1章は序論であり、化学合成における環境負荷低減の指針である「グリーンケミストリー」の考え方を概説している。また、現代社会の大きな目標である「Sustainable Development Goals (SDGs)」と化学合成とのかかわりについて論じている。さらに、従来報告されてきた、アルコールが関与する触媒的な化学反応について分類し、それらの特徴について述べている。</p> <p>第2章では、含窒素複素環化合物に結合したメチル部位とアルコールとの反応によるC-アルキル化について述べている。含窒素複素環化合物の誘導体には、生理活性を有するものや機能性材料として有益なものが多く、それらの合成のためには含窒素複素環化合物に結合したメチル基をアルキル化する手法が重要である。本研究では、イリジウム錯体触媒の水素移動機能を活用し、塩基とクラウンエーテルを利用した強塩基性条件における反応を行うことによって、高効率的に目的の反応が進行することを見出した。まず、2-メチルピラジンとベンジルアルコールとの反応をとりあげて調査したところ、水素移動機能が高いことが知られているイリジウム錯体触媒[Cp*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>が活性を示し、目的物の2-(2-フェニルエチル)ピラジンが生成することを観測した。続いて、塩基としてカリウム<i>t</i>-ブトキシドと18-クラウン-6を添加した条件下で反応を行うことにより、目的生成物の収率が大幅に向上することを見出した。また、ベンジルアルコールだけでなく、さまざまな芳香族ならびに脂肪族アルコールを用いた場合もC-アルキル化が達成されることを確かめた。さらに、本研究で見出した触媒反応条件下で、多岐にわたる含窒素複素環化合物のC-アルキル化が進行することを確認し、適用範囲の広い反応であることを明らかにした。次に、実験的調査をもとに本触媒反応のメカニズムを提案し、クラウンエーテルの添加が、本触媒反応の効率的な進行に重要であることを示した。</p> <p>第3章では、イリジウム錯体触媒の機能スイッチング作用にもとづき、アルコールの分子間反応によってエステルあるいはエーテルを、それぞれ選択的に与える触媒系の開発に</p> |                                       |    |        |

ついて述べている。化学合成において、同じ触媒と同じ原料を用いて、反応条件のわずかな変更（添加剤の有無等）によって生成物の選択性を制御することは、資源の有効利用や経済性の観点から重要な課題である。本研究では最初に、ジヒドロキシピペリジン配位子を有するイリジウム錯体触媒を用い、2分子のベンジルアルコールのカップリング反応について調査した。その結果、炭酸セシウム等の塩基を添加した条件下の反応では選択的に脱水素エステル化が進行して安息香酸ベンジルが生成する一方、塩基を添加せずに系内を水素で満たして反応を行うと選択的に脱水エーテル化が進行してジベンジルーエテルが生成することを明らかにした。選択的脱水素エステル化は各種のアルコールを原料として用いた場合にも一般的に進行することを明らかにし、過剰量のメタノールを反応系中に加えるとクロスエステル化によってメチルエステル類が選択的に生成することも見出した。次に、脱水エーテル化については、対称エーテルの合成に限定されるものの、原料の適用範囲が広いことも確かめられた。さらに、触媒の回収再利用が可能であることも示している。加えて、脱水素エステル化、脱水エーテル化のいずれのメカニズムについても、実験的検証を行い、既知の知見に照らした考察を進め、合理的な提案をしている。

第4章では、アルコール性資源のひとつである1,4-ブタンジオールを用い、触媒的脱水素化による $\gamma$ -ブチロラクトンへの変換と、その逆反応である水素化についての調査結果を述べている。エネルギー利用における期待の大きい水素を、有機分子の脱水素化反応によって取り出し、水素化反応によって有機分子内に貯蔵するという考え方は、「有機ハイドライド水素貯蔵法」として活用が広がりつつある重要な課題である。本研究ではまず、1,4-ブタンジオールの脱水素化によって2分子の水素と $\gamma$ -ブチロラクトンを与える反応について調査し、ビピリドナート配位子を有するイリジウム錯体触媒が高活性を示すことを明らかにした。さらに、同じ触媒を用いることによって、 $\gamma$ -ブチロラクトンから1,4-ブタンジオールへの変換が8気圧の水素雰囲気下で良好に進行する反応条件を見出した。これらの触媒的脱水素化と水素化を連続的に行う実験にも成功しており、アルコール性資源を活用する新しい水素貯蔵システムの原型を開発したといえる。

第5章は結論である。第2章、第3章、第4章で開発した触媒反応の特徴について述べている。さらに、本学位申請論文の主題であるアルコール性資源の有効活用について論じ、総括している。

(論文審査の結果の要旨)

持続可能な社会の構築を目指すうえで、環境汚染の防止ならびに資源・エネルギーの浪費の抑制と、現代文明の維持と発展に欠かせない物質生産を両立させることは、重要かつ喫緊の課題である。化学分野においては、「グリーンケミストリー」という考え方が広く受け入れられ、持続可能な資源の有効活用や触媒反応開発の重要性が認識されるようになった。

この背景のもと、有機分子の変換反応を研究している者にとって、i) 資源を有効活用する高効率合成反応を開発すること、ii) 高機能かつ特徴ある新規触媒系を創成すること、iii) エネルギーの有効利用に貢献する物質変換法を開拓すること、などは重要な調査対象である。

学位申請者は、持続的に入手可能なアルコール性資源の有効活用を主題に据え、イリジウム錯体触媒に特徴的な性能を利用することによって、有用物質合成のための新規触媒系ならびにエネルギー貯蔵法の開発に貢献することを目的として研究に取り組んだ。その成果と意義は以下のとおりまとめられる。

1) 利用価値の高い含窒素複素環化合物を自在に合成するための手段として、含窒素複素環誘導体を原料とする炭素-炭素結合形成 (C-アルキル化) 反応を開発することは意義が大きい。特に、毒性の低いアルコールを反応試剤とし、触媒的手法によってC-アルキル化反応を達成することは重要といえる。過去において数例の先行研究があるが、それらでは原料として使用できる含窒素複素環化合物は限定的であり、多様な原料を変換できる適用範囲の広いC-アルキル化反応を実現する触媒系はなかった。

学位申請者は、イリジウム錯体触媒の高い水素移動機能に着目するとともに、アルカリ金属を含有する塩基とクラウンエーテルを組み合わせる使用することによって塩基強度が高まり、アルコールによるC-アルキル化反応が効率的に進行すると考え、研究を進めた。その結果、過去の報告例では適用が困難であった原料を含め、広範囲にわたる含窒素複素環化合物のC-アルキル化反応を可能にする新規触媒系開発に成功した。本成果は、従来困難とされていた4-メチルピリジンのC-アルキル化が効率的に進行した最初の例であり、新規性を評価できる。また、塩基とクラウンエーテルを組み合わせることにより、炭素-水素結合の活性化を促進して高難度分子変換へとつなげるという考え方は、触媒的有機合成における応用が期待でき、学術的意義を有する。

2) 限られた化学資源を活用し、有用物質を高効率で生産することは、資源の有効利用の観点のみならず、有機合成化学の発展のための重要な課題である。このとき、共通の原料と触媒を使用し、反応条件をわずかに変更するだけで生成物の選択性を制御するという手法が実現できれば、化学合成の経済性の点から有益となる。

学位申請者は、ジヒドロキシビピリジン配位子を有するイリジウム錯体触媒を用い、アルコール性資源との作用についての調査を進める中で、塩基の添加の有無によって進行する反応が異なることを発見し、触媒の機能スイッチングとして解明を進めるとともに、触媒的物質合成へと展開した。具体的には、2分子のアルコールの反応によってさまざまな物質が生成し得るが、エステルを選択的に与える条件と、エーテルを選択的に与える条件をそれぞれ明らかにした。同一の触媒を用いて、アルコール2分子のカップリング反応の形式を高度に制御した報告例は稀有であり、新規性は高い。また、反応の選択性を制御するのは、塩基添加の有無と反応系の気相成分だけであり、同じ器具を使用して実施でき、反応の規模に影響されない。これは、大規模生産への応用の可能性を示しており、工学的観点から価値あるものと認める。また、触媒の機能スイッチングという現象の発見とその理解は、多機能触媒の設計指針を提供し、錯体触媒化学の発展に寄与するものである。

3) 水素の安全な貯蔵法のひとつとして有機ハイドライド法がある。これは、水素を有機分子内の共有結合として蓄え、安定な有機物質の形態で貯蔵するものである。

学位申請者は、アルコール性資源であり、バイオマスから得ることが可能な1,4-ブタンジオールに注目し、これを有機ハイドライドとする新規水素貯蔵法の開発に取り組んだ。その結果、ビピリドナート配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いることによって1,4-ブタンジオールからの水素発生が進行することを発見し、アルコール性資源が有機ハイドライドとして有望であることを明らかにした。従来の有機ハイドライドの多くは、炭素環式化合物や含窒素複素環式化合物であったのに対し、ジオールを有機ハイドライドとする研究例は少なく、今後の研究進展が期待される。また、1,4-ブタンジオールの脱水素化で得られる $\gamma$ -ブチロラク톤の水素化について調査した結果、8気圧の水素加圧下条件での1,4-ブタンジオールへの再変換を達成している。有機ハイドライド水素貯蔵システムにおいては、多くの場合水素化時に高圧条件を必要とするため、8気圧という比較的低压の条件下で水素貯蔵を実現したことの意義は大きい。

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相応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5年1月17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。