

京都大学	博士（工学）	氏名	三浦 大樹
論文題目	Ceria-supported Ruthenium Catalysts Directed toward Greener Organic Reactions (環境調和型有機合成反応を指向したセリア担持ルテニウム触媒)		
(論文内容の要旨)			
21世紀に入り、環境への負荷の低い有機合成を可能にする触媒の開発が注目されている。触媒は均一系触媒と不均一系触媒に大きく二分できる。均一系触媒は、遷移金属錯体触媒に代表されるように、活性点周辺構造の詳細な設計や合成が可能であるため、高効率かつ高選択的な反応の実現が比較的容易である。しかし、生成物からの金属種の分離や再利用は一般に極めて困難である。一方、不均一系触媒では活性点周辺構造の精密な制御は容易ではなく、これまで高選択的な反応に適用できる例は限られてきた。しかし、反応相と触媒相が異なるため、反応終了後の触媒の回収、再利用が比較的容易であり、均一系触媒と比べて環境への負担の低減が期待できる。このため、近年グリーンケミストリーの観点から広範な有機合成反応に有効な不均一系触媒、特に担持貴金属触媒の開発が大きな注目を集めている。 本論文では、種々の有機合成反応に有効な酸化セリウム（セリア）担持Ru触媒を見出すとともに、これらの触媒の物性およびセリア上のRu種の特異的な構造を明らかにしている。本論文は8章から成り立っており、得られた主な成果は次の通りである。 第1章では、酸化物担持Ru触媒存在下、第三級ホモアリルアルコールからアルデヒド類へのアリル基移動反応を検討し、セリア担持Ru触媒（以下Ru/CeO₂触媒）を用いた場合にアリル基移動反応とそれに続く異性化が進行し、飽和ケトンが得られることを明らかにしている。一方、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、MgOに担持したRu触媒は本反応に対して全く活性を示さなかった。Ru/CeO₂触媒は反応終了後、容易に回収でき、洗浄・焼成したのちに再び反応に使用したところ、一回目と同等の活性を示し、本触媒が再生利用できることを示した。 第2章では、種々の酸化物担持Ru触媒の芳香族C-H結合のハロゲン化アリアルによる位置選択的 direct アリアル化反応に対する影響を検討した結果、Ru/CeO₂触媒およびジルコニア担持Ru触媒（以下Ru/ZrO₂触媒）が高い活性を示すことを明らかにしている。さらに、Ru/CeO₂をトリフェニルホスフィン(PPh₃)共存下、水素雰囲気下で加熱処理することによって、その触媒活性が飛躍的に向上することを明らかにした。この触媒を使用した場合、反応性の低いクロロアレーン類を用いても良好に反応が進行し、対応するビアリアルが高収率で得られることを明らかにした。また、反応終了後に触媒は容易に回収でき、洗浄・焼成することによって再利用できることを示した。 第3章では、Ru/CeO₂触媒またはRu/ZrO₂触媒がPPh₃共存下で、芳香族ケトンのカルボニル基に対してオルト位にあるC-H結合の、ビニルシラン類への付加反応に対して高い活性を示すことを明らかにした。また、Ru/CeO₂をPPh₃共存下、水素雰囲気下で加熱処理して調製した触媒を用いた場合、より温和な条件で反応が完結することを示した。 第4章では、Ru/CeO₂をPPh₃およびホルマリン共存下、2-メトキシエタノール中で加熱処理して調製したRu触媒が、様々なアルケンへの芳香族C-H結合の付加反応に有効であることを明らかにした。芳香族ケトンとスチレンの反応終了後、回収した触媒を洗浄・焼			

京都大学	博士（工学）	氏名	三浦 大樹
成することによって、再利用できることを示した。また、本触媒系はアルケンのみならずアルキンへの付加反応にも有効であることを明らかにした。 第5章では、酸化物担持Ru触媒を用いてカルボン酸のアルキンへの付加反応を検討した結果、Ru/CeO₂またはRu/ZrO₂触媒が高い活性を示すことを明らかにした。本触媒反応においては、Ru/CeO₂触媒調製時に使用するRu前駆体の影響が大きく、塩素配位子を有するRu前駆体を用いた場合に、反応が効率よく進行することを明らかにした。本触媒系は添加剤を一切必要とせず、anti-Markovnikov付加した生成物のうちE体が主生成物として得られた。また、本固体触媒は反応終了後、容易に回収でき、洗浄・焼成することによって再利用できることを示した。 第6章では、Ru/CeO₂を2座のリン配位子である1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb) 共存下、水素雰囲気下で加熱処理して得られた触媒(dppb修飾Ru/CeO₂)をカルボン酸のアルキンへの付加反応に用いることで、anti-Markovnikov付加した生成物のうちZ体が高選択的に得られることを明らかにした。本触媒は、反応終了後洗浄・焼成することによってRu/CeO₂として回収でき、dppbを修飾することによって再び反応に適応可能であった。一方、trioctylphosphineで修飾したRu/CeO₂触媒を用いることにより、Markovnikov付加体が高選択的に得られることを明らかにした。 第7章では、酸化物担持Ru触媒のアルキンとアクリル酸エステルのカップリング反応への適用可能性を検討した結果、Ru/CeO₂およびRu/ZrO₂触媒がギ酸ナトリウム共存下で、極めて高い活性を示すことを明らかにした。一方、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、MgOに担持したRu触媒は本反応に対して全く活性を示さなかった。これらの担持Ru触媒を分光学的手法によって解析した結果、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂上に担持されたRu種は6配位のRuO₂と類似した構造を有していたが、CeO₂上のRu種はこれらと大きく異なり、より歪んだ配位構造を有するRu(IV)=O種として存在していることを明らかにした。このRu(IV)=O種が反応初期段階に低原子価Ru種に変換され、触媒活性が発現したと結論している。Ru/CeO₂触媒系は内部・末端アルキンの双方が適応可能であり、さらにアルキンのみならず異種アルケンとのカップリング反応も効率的に進行することを明らかにした。本触媒は反応終了後、洗浄・焼成することによって、大きな活性の低下を伴うことなく再利用できることを示した。 第8章では、アルキンの芳香族アルデヒドによるヒドロアシル化反応を検討した結果、Ru/CeO₂がギ酸ナトリウムおよび4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (Xantphos) 共存下で優れた触媒活性を示すことを明らかにした。これまでのRh錯体触媒などでは、副反応である脱カルボニル化を抑制するために、配位性の官能基を有するアルデヒド等に適用範囲が限られていたが、本触媒系を用いた場合は、配位性の官能基を必要とせず、基質の適用範囲が広がった。特にオルト位に置換基を有する芳香族アルデヒドの反応では、共役エノンが高収率で得られることを明らかにした。Ru/CeO₂触媒は、反応終了後、容易に回収でき、洗浄・焼成することによって、活性の低下を伴うことなく再利用できることも示した。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、セリア担持ルテニウム(Ru/CeO₂)触媒が種々の有機合成反応に極めて高い活性を示し、かつ優れた環境調和性能を有することを明らかにしたものであり、得られた成果は以下の通りである。

1. 第三級ホモアリルアルコールからアルデヒドへのアリル基移動反応や、アルキンとアクリル酸エステルのカップリング反応、さらにアルキンのアルデヒドによる分子間ヒドロアシル化反応などに対し、Ru/CeO₂ 触媒もしくはジルコニア担持ルテニウム(Ru/ZrO₂)触媒が優れた活性を示すことを見出した。一方、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシアに担持した Ru 触媒は全く活性を示さないことを明らかにした。
2. Ru/CeO₂ をトリフェニルホスフィン(PPh₃)共存下、水素雰囲気下で加熱処理した触媒が、芳香族ケトンのカルボニル基に対してオルト位にある C-H 結合のビニルシラン類への付加反応や、芳香族 C-H 結合のクロロアレーン類による直接アリール化反応に対して極めて高い活性を示すことを見出した。さらに、Ru/CeO₂ を PPh₃ およびホルマリン共存下、2-メトキシエタノール中で加熱処理して調製した Ru 触媒が、芳香族 C-H 結合の様々なアルケンへの付加反応に有効であることを見出した。
3. カルボン酸のアルキンへの付加反応に対し、無修飾の Ru/CeO₂ または Ru/ZrO₂ 触媒が高い活性を示し、anti-Markovnikov 付加した E 体のビニルエステルを高選択率で与えることを見出した。一方、Ru/CeO₂ を 1,4-bis(diphenylphosphino)butane 共存下、水素雰囲気下で加熱処理して得られた触媒は、anti-Markovnikov 付加した Z 体のビニルエステルを高収率かつ高選択的に与え、さらに tri-*n*-octylphosphine 共存下、水素雰囲気下で加熱処理して得られた触媒が、Markovnikov 付加したビニルエステルを高収率で与えることを明らかにした。
4. 上述した反応の終了後、遠心分離によって回収し、有機溶媒もしくは水で洗浄後、空气中 400 °C で焼成した触媒が、大きな活性の低下を伴うことなく再利用可能であることを明らかにした。
5. 種々の担持 Ru 触媒を分光学的手法によって解析した結果、シリカ、アルミナ、チタニア上に担持された Ru 種は 6 配位の二酸化ルテニウムに類似した構造を持つものに対し、セリア上の Ru 種はこれらとは大きく異なり、Ru=O の二重結合を持ち、より歪んだ配位構造を有する種として存在し、この化学種が反応初期段階で低原子価 Ru 種に変換されることを明らかにした。この低原子価 Ru 種から様々な有機合成反応に対応する触媒活性種が生成すると考えられた。

6.

本論文は、Ru/CeO₂ 触媒が優れた環境調和性を有し、様々な有機合成反応に適用可能であることが明らかにし、高い活性・選択性を示す不均一系 Ru 触媒の設計指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 3 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。