The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Activation of Chemical Bond by Electron Transfer and the Catalytic Control
Author(s)	Ohkubo, Kei
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184275
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【2】

氏　　名	大久保　　敬（おおくぼ　けい）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　16168　号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Activation of Chemical Bond by Electron Transfer and the Catalytic Control （電子移動による化学結合の活性化とその触媒制御）
論文審査委員	（主査） 教　授　福住　俊一 （副査） 教　授　金谷　茂則　　教　授　宮田　幹二　　教　授　柳田　祥三 教　授　横山　正明　　教　授　高井　義造　　教　授　梅野　正隆

論文内容の要旨

本論文は、複数の化学結合の電子移動による活性化とその触媒制御に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論5章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその背景について述べ、特に電子移動反応によって化学結合が活性化され、金属イオンが電子移動触媒となる反応機構について説明した。

第1章では、NADHモデル化合物である、10－メチル－9、10－ジヒドロアクリジンからヒドリド受容体へのヒドリド移動反応において、電荷移動錯体の形成を経由することにより、後続の炭素－水素結合の開裂が活性化されることを明らかにした。

第2章では、非極性溶媒中、種々のアルキルベンゼン類をNAD^+類縁体である10－アルキルアクリジニウムイオンを用いて電子移動酸化すると、逆電子移動が抑えられ炭素－水素結合開裂が活性化されることを見いだした。この結果を応用し、*p*－キシレンから*p*－トルアルデヒドへの光酸素化反応の最適条件を見いだし、*p*－トルアルデヒドを100％の選択性、100％の収率で得ることに成功した。

第3章ではビタミンB_{12}モデル錯体である、有機コバロキシムを電子移動酸化するとコバルト4価錯体が生成した。そのコバルト（IV）－炭素結合の結合エネルギーを初めて決定した。コバルト（III）－炭素結合の結合開裂エネルギーと比較した結果、コバルト（IV）－炭素結合が顕著に弱くなっていることがわかった。軸配位子による構造変化を受けない有機コバルトテトラフェニルポルフィリンと比較検討を行いその違いから、コバルト－炭素結合開裂に及ぼす、有機コバロキシムのジメチルグリオキシム環の役割を明らかにした。また、コバロキシムとC_{60}のベンゾニトリル溶液の光反応ではコバルト（III）－炭素結合が開裂し、C_{60}のジアルキル付加体が得られることがわかった。次にケテンシリルアセタールや有機スズ化合物のケイ素－酸素結合あるいはスズ－酸素結合についても電子移動酸化により金属－酸素が開裂し電子受容体との間に炭素－炭素結合が生成することがわかった。また、電子移動反応と極性反応の場合の反応性および位置選択性の相違について明らかにした。

第4章では、NADダイマーモデルであるBNAダイマーとシクロペンタジエニル鉄ジカルボニルダイマー（Fp_2）のアセトニトリル溶液に可視光を照射すると光電子移動反応が進行しモノマーアニオンが生成することがわかった。本反応では、光照射によりBNAダイマーの3重項励起状態が生成し、電子移動の後BNAダイマーラジカルカチオンの炭素－炭素結合の開裂、Fp_2ラジカルアニオンの鉄－鉄結合の開裂を経て進行することがわかった。

第5章では、種々の金属イオン存在下、コバルトテトラフェニルポルフィリンから分子状酸素および*p*－ベンゾキノンへの電子移動触媒反応について検討し、速度論的解析から触媒活性を決定した。一方、スーパーオキシド－金属イオン錯体をESRにより検出することに成功し、そのg値からスーパーオキシド－金属イオンの結合エネルギーを決定できた。その値が触媒活性と非常によい相関を示すことから、この結合エネルギーはルイス酸性度の定量的指標となることを見いだした。また、フラーレンジアニオンに外接して金属イオンが結合することによって、フラーレンラジカルアニオンの不均化反応が進行することを見いだし、その触媒活性が金属イオンのルイス酸性度に依存することを見いだした。

結論では、以上の結果についての総括を記した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電子移動により様々な化学結合が活性化されることを見いだし、その反応機構を明らかにした。また種々の金属イオンを触媒として用いると電子移動反応に伴う結合開裂が活性化され、その触媒活性が金属イオンのルイス酸性度に依存することを見いだした。主な成果は次のように要約される。

(1)NADHモデル化合物から*p*－ベンゾキノン誘導体へのヒドリド移動反応では、強いCT錯体を中間体とし、後続の炭素－水素結合の開裂が活性化される。

(2)*p*－キシレンを*p*－トルアルデヒドへの光酸素化反応では、10－メチルアクリジニウムイオンへの光電子移動の後の逆電子移動を抑えることによって、*p*－キシレンラジカルカチオンの炭素－水素結合開裂反応が促進され、反応収率が増大する。

(3)ビタミンB_{12}モデル錯体である有機コバロキシムを電子移動酸化するとコバルト－炭素結合の開裂反応が効率よく進行することを見いだした。有機コバロキシムのジメチルグリオキシム環の立体配置の自由度がコバルト－炭素結合の開裂に重要であることがわかった。

(4)シクロペンタジエニル鉄ジカルボニルダイマーを光電子移動還元すると、鉄－鉄結合が開裂し、シクロペンタジエニル鉄アニオンを簡便に得ることができる。

(5)金属イオン－スーパーオキシド錯体の結合エネルギーを決定し、その値が金属イオンをルイス酸触媒とする電子移動反応における、ルイス酸性度の定量的指標となることを明らかにした。

以上のように、本論文は有機化合物、有機金属錯体、金属錯体、および補酵素モデル化合物が関与する種々の電子移動反応において、炭素－水素結合、金属－炭素、金属－酸素、および金属－金属の結合開裂の反応機構を分光学的、速度論的手法を用いて詳細に検討している。また、種々の金属イオンを触媒として用いると、電子移動に伴う結合開裂反応が活性化され、その触媒活性を定量的に評価することにより、電子移動反応の活性を自在に制御できることを初めて明らかにしたものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。