

Title	Study on Development of Hydroxyapatite-Bound Metal Complex Catalysts in Organic Syntheses
Author(s)	森, 浩亮
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/2630
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	もり 森 浩 亮
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18129 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	<i>Study on Development of Hydroxyapatite-Bound Metal Complex Catalysts in Organic Syntheses</i> (有機合成反応におけるヒドロキシアパタイト固定化金属錯体触媒の開発に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 真島 和志 教授 平尾 俊一 教授 平井 隆之 助教授 海老谷 幸喜

論文内容の要旨

本論文は、ヒドロキシアパタイト (HAP) 表面を触媒活性種の配位子として捉えた新規固定化金属錯体触媒の開発と、その選択的酸化反応、および炭素-炭素結合形成反応における触媒作用に関する研究を記述したものである。

第一章では、固定化触媒開発の意義と、有機合成反応におけるその重要性を示した。また、活性金属種の電子状態、配位環境を精密制御した固定化触媒の調製法の現状と、その特異な触媒活性について述べた。さらに、本研究で触媒担体として用いた HAP の特性についても言及した。

第二章では、HAP のイオン交換能を利用してルテニウムを固定化した RuHAP 触媒の調製とキャラクターゼーションについて記述した。HAP を RuCl_3 水溶液で処理すると、表面の Ca^{2+} と Ru^{3+} が交換し、固体表面を配位子とした Ru^{3+} リン酸錯体 (RuHAP) が得られることを種々の分光学的手法により明らかにした。上記リン酸錯体は均一系では合成されておらず、HAP 表面を利用することで特異的に生成している。また、RuHAP を触媒とした分子状酸素を酸化剤とするアルコール、アミン、シラン類の環境調和型酸化反応についても述べた。

第三章では、上記 RuHAP を Ag 塩により処理して調製した、カチオン性 Ru 錯体触媒について記述した。このカチオン性 RuHAP は、Diels-Alder 反応、aldol 反応などの炭素-炭素結合形成反応に、中性かつ温和な条件下で優れた固体 Lewis 酸触媒として機能することを見出した。また、aldol 反応における本カチオン性 RuHAP 触媒の酸塩基両機能性を、IR、EXAFS 等の結果から明らかにした。

第四章では Ca 欠損型 HAP を利用して調製した PdHAP のキャラクターゼーション、および炭素-炭素結合形成反応における触媒作用について述べた。PdHAP では、 Pd^{2+} は Ca^{2+} 欠損サイトに導入され、安定な単核リン酸錯体を形成し、Heck、Suzuki カップリング反応に極めて効果的な固体触媒となることを見出した。PdHAP の TEM、XAFS 測定から、反応後も Pd 種は単核のカチオンで存在していることが示された。すなわち、HAP 表面のリン酸配位子により強固の固定化された Pd^{2+} 種が高活性発現の要因であることを明らかにした。

以上、本研究では HAP の特性を利用し、原子レベルで構造の明確な活性金属種をその表面に創製することができることを見出した。また、各種選択的酸化反応、および炭素-炭素結合形成反応における本 HAP 固定化金属触媒の

特異な触媒機能に関しても明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ヒドロキシアパタイト (HAP) 表面を触媒活性種の配位子として捉えた新規固定化金属錯体触媒の開発と、その選択的酸化反応、および炭素-炭素結合形成反応における触媒作用に関する研究を記述したものである。

まず、HAP を RuCl_3 水溶液で処理すると、表面の Ca^{2+} と Ru^{3+} が交換し、固体表面を配位子とした Ru^{3+} リン酸錯体 (RuHAP) が得られることを種々の分光学的手法により明らかにした。上記リン酸錯体は均一系では合成されておらず、HAP 表面を利用することで特異的に生成している。また、 RuHAP が分子状酸素を酸化剤とする種々のアルコール、アミン、およびシラン類の選択的酸化反応に優れた不均一系触媒となることも示した。

次に、上記 RuHAP の配位子交換によりカチオン性 Ru 錯体触媒を調製した。このカチオン性 RuHAP は、Diels-Alder 反応、aldol 反応などの炭素-炭素結合形成反応に、中性かつ温和な条件下で優れた固体 Lewis 酸触媒となることを見出した。また、aldol 反応における本カチオン性 RuHAP 触媒の酸塩基両機能性を、IR、EXAFS 等の分光学的手法から明らかにした。

さらに、Ca 欠損型 HAP を利用して HAP 固定化 Pd 触媒 (PdHAP) を合成した。 PdHAP では、 Pd^{2+} は Ca^{2+} 欠損サイトに導入され、安定な単核リン酸錯体を形成し、Heck、Suzuki カップリング反応に極めて効果的な固体触媒となることを見出した。 PdHAP の TEM、XAFS 測定から、反応後も Pd 種は単核のカチオンで存在しており、HAP 表面のリン酸配位子により強固に固定化された Pd^{2+} 種が高活性発現の要因であることを示した。

以上、本研究では HAP の特性に基づき、原子レベルで構造の明確な活性金属種を表面に創製した。また、各種選択的酸化反応、および炭素-炭素結合形成反応における本 HAP 固定化金属触媒の特異な触媒機能を明らかにした。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものとして認める。