

Title	Studies on Control of Oxygen-Oxygen Bond Cleavage of Copper-Peroxide Complexes
Author(s)	太農, 哲朗
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34495
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (太農 哲朗)

論文題名

Studies on Control of Oxygen-Oxygen Bond Cleavage of Copper-Peroxide Complexes
(銅-ペルオキシ錯体における酸素-酸素結合の開裂制御に関する研究)

論文内容の要旨

筆者は本論文において、銅錯体と分子状酸素や過酸化物の反応により銅-活性酸素種を合成し、その構造や物性について明らかにするとともに反応性、特に酸素-酸素結合の開裂様式に着目して研究をおこなった。

第一章では、酵素活性中心とよく似た歪んだ四面体構造を有する、単核銅(II)スーパーオキシ錯体と各種外部基質との反応について検討し、その酸化還元挙動や水素原子ドナーとの反応性を明らかにした。また、銅(II)スーパーオキシ錯体を出発として、単核銅(II)ヒドロペルオキシ種やこれまでに報告例のない新たな銅-活性酸素種である、単核銅(II)ペルオキシ種、および銅-オキシラジカル種の生成の可能性についても検討した。

第二章ではピリジルメチルアミン系三座配位子および四座配位子を有する銅(II)錯体とクメンヒドロペルオキシドとの反応により、単核銅(II)アルキルペルオキシ錯体を合成し、各種分光学的手法を用いて同定をおこない、立体構造による酸素-酸素結合の強さの制御について検討した。さらに、得られたアルキルペルオキシ錯体の外部基質に対する反応性について速度論的、および理論化学的考察を加え、酸素-酸素結合の均等開裂を含む酸化反応機構を明らかにした。

第三章では、第二章で用いた単核化三座配位子、および同様の二核化配位子を用いて銅(I)錯体を調製し、クメンヒドロペルオキシド誘導体との反応をおこない、酸素-酸素結合の開裂様式について検討をおこなった。その結果、銅(II)-過酸化物の系とは異なり、銅(I)錯体は過酸化物と2:1の量論比で反応し、酸素-酸素結合の不均等開裂を誘起することを見出した。

第四章では、酵素活性中心の配位環境を模倣した、硫黄原子を含む三座配位子を用いて銅(I)、および銅(II)錯体をそれぞれ調製し、その構造や物性および反応性について、酵素系と比較検討した。特に、銅(I)錯体と過酸化物との反応性においては硫黄原子の効果により、窒素系配位子の場合よりも効率のよい不均等開裂が進行することを見出した。

本研究では、配位子の立体構造、や中心金属の酸化状態、およびドナー原子の種類によって、銅-ペルオキシ錯体の反応性、特に酸素-酸素結合開裂挙動の緻密な制御を達成した。得られた種々の知見は、酵素反応機構の解明のみならず、有機合成反応への応用が可能な新規分子触媒の開発につながるものと期待できる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (太 農 哲 朗)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	伊 東 忍
	副 査	教 授	金 谷 茂 則
	副 査	教 授	福 住 俊 一
	副 査	教 授	菊 地 和 也
	副 査	教 授	高 井 義 造
	副 査	教 授	渡 辺 平 司
	副 査	教 授	兼 松 泰 男

論文審査の結果の要旨

筆者は本論文において、銅錯体と分子状酸素や過酸化物の反応により銅—活性酸素種を合成し、その構造や物性について明らかにするとともに反応性、特に酸素—酸素結合の開裂様式に着目した研究を展開した。

第一章では、酵素活性中心とよく似た歪んだ四面体構造を有する、単核銅(II)スーパーオキシ錯体と各種外部基質との反応について検討し、その酸化還元挙動や水素原子ドナーとの反応性を明らかにした。さらに、銅(II)スーパーオキシ錯体を出発として、単核銅(II)ヒドロペルオキシ種やこれまでに報告例のない新たな銅—活性酸素種である、単核銅(II)ペルオキシ種、および銅-オキシラジカル種の生成の可能性についても検討している。

第二章では、ピリジルメチルアミン系三座配位子および四座配位子を有する銅(II)錯体とクメンヒドロペルオキシドとの反応により、単核銅(II)アルキルペルオキシ錯体を合成し、各種分光学的手法を用いて同定をおこない、立体構造による酸素—酸素結合の強さの制御について検討している。さらに、得られたアルキルペルオキシ錯体の外部基質に対する反応性について速度論的、および理論化学的考察を加え、酸素—酸素結合の均等開裂を含む酸化反応機構を明らかにした。

第三章では、第二章で用いた単核化三座配位子、および同様の二核化配位子を用いて銅(I)錯体を調製し、クメンヒドロペルオキシド誘導体との反応をおこない、酸素—酸素結合の開裂様式について検討している。その結果、銅(II)-過酸化物の系とは異なり、銅(I)錯体は過酸化物と2:1の量論比で反応し、酸素—酸素結合の不均等開裂を誘起することを見出した。

第四章では、酵素活性中心の配位環境を模倣した、硫黄原子を含む三座配位子を用いて銅(I)、および銅(II)錯体を調製し、その構造や物性および反応性について、酵素系と比較検討している。特に、銅(I)錯体と過酸化物との反応性においては硫黄原子の効果により、窒素系配位子の場合よりも効率のよい不均等開裂が進行することを見出した。

本研究では、配位子の立体構造、や中心金属の酸化状態、およびドナー原子の種類によって、銅—ペルオキシ錯体の反応性、特に酸素—酸素結合開裂挙動の緻密な制御が達成されている。得られた種々の知見は、酵素反応機構の解明のみならず、有機合成反応への応用が可能な新規分子触媒の開発につながるが大いに期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。