

Title	Development of pH-Controlled Catalytic Reactions in Water
Author(s)	上原, 啓嗣
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48559">https://hdl.handle.net/11094/48559</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	うえ はら けい し 上 原 啓 嗣
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 2 0 号
学位授与年月日	平成 19 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	Development of pH-Controlled Catalytic Reactions in Water (pH で制御する水中触媒反応の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一  (副査) 教授 菊地 和也 教授 宮田 幹二 教授 金谷 茂則 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

### 論 文 内 容 の 要 旨

生物圏に存在するすべての物質の中で「水」は最も大量に存在する。生命は水を媒体とし、再生可能な資源（水素・酸素・窒素・二酸化炭素等）から生命に必要な物質を再生産する物質循環を営んでいる。一方、これまでの化学工業は石油を化学原料およびエネルギー源とすることで発展してきた。しかし、石油資源の枯渇を鑑みるとき、「資源消費型産業」から「資源循環型産業」へ転換すべき時が到来したといえる。そのような「資源循環型産業」を立ち上げるためには、これまで試みられてきたような小手先の化学技術の改良ではなく、「資源循環型の再生産システム」の創成を可能にする化学技術の開発が重要である。Anastas らによって提唱された「グリーンケミストリーの 12 ヶ条」（表 1）は、そのような化学技術を開発するための鍵を提供してくれる。12 ヶ条の中で、「2. 原料をなるべく無駄にしない原子効率の良い合成（本論文では原子効率 100%の水和反応）をする」、「9. できるかぎり触媒反応（本論文では pH 制御による触媒反応）をめざす」、「12. 化学事故につながりにくい物質（本論文では溶媒・反応試薬として水）を使う」の 3 ヶ条は本研究の要点を述べるのに特に重要である。このような考えに基づき、本研究では「pH で制御する水中触媒反応の開発」を行った。

第 1 章の第 1 節では、pH 制御による末端アルキン（フェニルアセチレン）の水和反応について検討した。触媒としてイリジウムアクア錯体を用いた結果、マルコフニコフ型とアンチマルコフニコフ型の反応中間体の単離に初めて成功し、その触媒反応の機構を明らかにした。第 2 節では、触媒として用いた有機金属ロジウム錯体の構造を明らかにした。第 3 節では、アルキンカルボン酸類の位置選択的水和反応（ $\alpha$ -、 $\beta$ -ケト酸化合物の位置選択的合成）について初めて成功した結果をまとめた。

第 2 章では、水中での  $\alpha$ -ケト酸の還元的アミノ化反応について検討した。その結果、溶液の pH を制御することで、 $\alpha$ -アミノ酸が選択的に合成できることを見出した。

第 3 章の第 1 節では、新規に合成した水溶性パラダサイクルアクア錯体およびジアクア錯体を用いた水中での炭素-炭素結合生成反応（鈴木-宮浦、溝呂木-Heck、Stille カップリング反応）について検討した。合成した錯体の中でホスフィン配位子を有するパラダサイクルアクア錯体が様々な炭素-炭素結合形成反応に対して非常に高活性であることがわかった。第 2 節では、アクア配位子を二つ有する新規水溶性 SC ピンセット型パラダサイクルアクア錯体の合

成とその構造解析を行った。

第4章では、オレフィンの水中での重合反応を検討した。その結果、数平均分子量100000、重量平均分子量180000、分子量分布1.8のポリスチレンを水中、pH 7-9の条件で得た。ルテニウムアクア錯体とギ酸との反応により、ルテニウムヒドリド錯体が生成することを見出した。また、重合反応の重合中間体をESI-MSにより初めて検出した。

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、有害かつ枯渇性資源由来の有機溶媒を用いない環境調和型物質変換反応の開発を目的として、水溶性遷移金属アクア錯体を用いた水中でのpH制御による触媒反応についての研究をまとめたものである。主な成果はつぎのように要約される。

- (1) 水中でのアルキン類の触媒的水和反応についてまとめている。水溶性遷移金属アクア錯体を触媒とするアルキン類的水和反応において、水溶液のpHを制御することでマルコフニコフおよびアンチマルコフニコフ型の位置選択的水和反応を行えることを見出した(代謝や有機合成で非常に重要である $\alpha$ 、 $\beta$ -ケト酸化合物の合成に初めて成功した)。
- (2) 水中でのアミノ酸合成についてまとめている。水溶性イリジウムヒドリド錯体を用いたケト酸の還元的アミノ化反応において、反応溶液のpHを制御することで目的生成物であるアミノ酸を高選択的に合成することに初めて成功した。
- (3) 工業的に重要な触媒反応であるC-C結合生成反応および重合反応の新規水中触媒を開発した。水溶液のpHをコントロールすることで触媒活性を制御できることを見出した。

以上のように、水溶性遷移金属錯体触媒を用いた水中での触媒反応において反応溶液のpHを制御することにおいてこれまで成し得なかった様々な反応の開発に成功した。したがって、本論文で得られた結果は、今後、グリーンケミストリーにおける水溶性触媒の設計および水中触媒反応の開発に重要な知見を与えるものであり、博士論文として価値のあるものと認める。