



Title	Metal Carboxylate and Alkoxide Clusters Assisted Direct Transformation of Esters
Author(s)	林, 結希子
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59864
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	林 結 希 子
博士の専攻分野の名称	博 士（理学）
学 位 記 番 号	第 2 6 1 1 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Metal Carboxylate and Alkoxide Clusters Assisted Direct Transformation of Esters (金属カルボキシレートクラスターおよび金属アルコキシドクラスターを触媒としたエステル基の直接的官能基変換反応)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 真島 和志 (副査) 教 授 戸部 義人 教 授 直田 健 教 授 大嶋 孝志 教 授 Jun Okuda

論 文 内 容 の 要 旨

本博士論文は、金属クラスター化合物を触媒としたエステル交換反応、エステルーアミド交換反応、およびそれらの反応機構についてまとめたものである。

エステルおよびアミドは医薬品やポリマーなどの有機合成製品に多く見られる重要な官能基であり、これらの汎用的かつ実用的な合成法の開発は重要な研究課題である。申請者らのグループは以前に亜鉛四核クラスター触媒、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ がエステル交換反応に対して優れた触媒活性を有することを見出し、様々なエステル化合物の効率的合成を達成している。さらに、本クラスター触媒を用いてアミノ基の共存条件において求核性に劣る水酸基を選択的にアシル化することに成功している。

申請者は、亜鉛四核クラスターの高い触媒活性とユニークな化学選択性に着目し、その構造類縁体であるコバルト八核クラスター、 $[\text{Co}_8(\text{OCOR})_6\text{O}]_2$ を用いて水酸基選択的アシル化反応の反応機構研究を行った。その結果、本反応は金属酵素と同様のコバルト二核構造による基質の活性化を経て進行していること、また、反応の進行には求核剤の脱プロトン化過程が重要であり、化学選択性の発現には触媒のルイス酸性およびプレンステッド塩基性が大きく影響することを明らかとした。さらに、申請者はより塩基性の強いナトリウムメトキシド触媒を用いることで、カルボキシレートクラスターでは成し得なかったエステルーアミド交換反応を達成した。本触媒系に4-トリフルオロメチルフェノールを添加することで触媒系の塩基性をコントロールし、光学活性な α -アミノエステルを基質として、そのキラリティを失うことなくペプチドカップリング反応を達成した。また、申請者は亜鉛四核クラスター触媒の工業利用を指向し、従来の合成法での反応条件や操作性といった問題点を克服し、温和な条件下での大量合成手法を開発した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本博士論文は、エステル交換反応、およびエステルーアミド交換反応に対して優れた触媒活性を示す金属クラスター化合物の開発、また、それらの反応機構について記載されたものである。

エステルおよびアミドは一般に、カルボン酸とアルコールおよびアミンとの脱水縮合反応により合成されるが、

縮合剤由来の廃棄物の副生が問題となっている。そのため、環境調和に適ったプロセスの開発が求められており、触媒的なエステル交換反応やエステルーアミド交換反応の開発には大きな関心が寄せられている。

申請者は、エステル交換反応に高い触媒活性を示すコバルト八核クラスターを開発し、求核性の高いアミンの共存下でもアルコールを選択的にアシル化する性質を見出し、系中で形成する金属酵素類似のコバルト二核活性種がエステルとアルコールの両方を効率的に活性化することを確認した。また、詳細な反応機構研究により触媒のルイス酸性とブレンステッド塩基性のバランスが化学選択性の発現に大きく影響することを明らかにした。このように、触媒の作用機構を研究し解明することは、新たな触媒開発の礎となるものであり非常に重要な研究である。

さらに、申請者は上述のコバルトクラスターの類縁体で、エステル交換反応に高い触媒活性を示す亜鉛クラスターについて大量生産法を確立し、工業利用に成功している。一方で、強い塩基性を有するナトリウムメトキシドを触媒とすることで、カルボキシレートクラスターでは成し得なかったエステルーアミド交換反応の進行にも成功している。本触媒反応では添加剤の使用により反応系の塩基性を制御することができ、光学活性を保持したペプチドカップリング反応にも利用できる優れた触媒系である。これらの成果は学術的だけでなく工業的にも価値の高いものであり、今後の化学分野に大きく貢献するものである。

以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。