

Title	Base Catalysis in Electron Transfer Mechanisms
Author(s)	中西, 郁夫
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3155332
DOI	10.11501/3155332
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【2】

氏名	なかにしいくお夫 中 西 郁 夫
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 4 5 7 8 号
学位授与年月日	平成11年3月25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	Base Catalysis in Electron Transfer Mechanisms (電子移動反応機構における塩基触媒作用)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 柳田 祥三 教授 宮田 幹二 教授 金谷 茂則 教授 横山 正明 教授 一岡 芳樹 教授 梅野 正隆

論文内容の要旨

本論文は、有機、有機金属、無機、および生体関連化合物の電子移動反応における種々のタイプの塩基触媒作用について検討した結果をまとめたものであり、緒言、本論4章、および結論で構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的、および研究成果の概要について述べている。

第1章では、塩基存在下、チアミン補酵素モデルであるチアゾリウム塩と種々のアルデヒド類との反応により、極めて効率のよい電子供与体である活性アルデヒド中間体が生成することを示し、その生成機構、酸化電位、一電子酸化体ラジカルの電子構造、および電子移動特性を明らかにしている。

第2章では、*p*-ベンゾキノンやC₆₀とアルコキシド塩基との反応において、アルコキシド塩基が*p*-ベンゾキノンやC₆₀に付加することにより、本来、電子受容体である*p*-ベンゾキノンやC₆₀が強力な電子供与体となり、もとの*p*-ベンゾキノンやC₆₀の電子移動還元が可能となることを示している。

第3章では、強力な一電子酸化剤によるアントラセン誘導体の多電子酸化反応は、対応するラジカルカチオン種の電子移動不均化反応が律速段階となって進行し、水がこの不均化で生成したアントラセンジカチオン種と錯形成することにより塩基触媒として作用することを明らかにしている。

第4章では、マンガンおよび有機鉄ポルフィリン錯体の構造と電子移動速度との関係について検討し、非平面性ポルフィリン錯体が平面性のもよりも電子移動に伴う再配列エネルギーが大きく、電子移動速度が遅いことを明らかにしている。また、ピリジンのような塩基が有機鉄ポルフィリン錯体に軸配位することにより、再配列エネルギーが顕著に減少し、電子移動速度が著しく加速されることを明らかにしている。

結論では、これらの電子移動反応に対する塩基触媒作用機構について、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

近年、電子移動過程を重要な素過程として含む化学反応が数多く見い出されてきている。一般に電子移動を経由する化学反応では、電子供与体分子としては強力な還元剤、また電子受容体分子としては強力な酸化剤を用いる必要があり、その適用範囲には限界がある。しかし、電子移動過程自体を適当な触媒を用いて制御することができれば、そ

の適用範囲を飛躍的に広げることができる。このような背景のもとに本研究は、有機、有機金属、無機、および生体関連化合物の電子移動反応における塩基触媒作用について検討したもので、その研究成果は以下の通りである。

- (1) チアゾリウム塩は、塩基の作用でその脱プロトン化体がアルデヒドに付加し、非常に効率的な電子供与体である活性アルデヒド中間体を生成することを明らかにしている。
- (2) *p*-ベンゾキノン (Q) またはC₆₀とアルコキシドイオン (RO⁻) との反応では、RO⁻がQまたはC₆₀に付加することにより強力な電子供与体となり、QまたはC₆₀への電子移動が起こることを見い出している。
- (3) アントラセン誘導体の多電子酸化反応は、アントラセンラジカルカチオンの不均化を経て進行し、水は生じるジカチオン種と錯形成することにより塩基触媒として作用することを明らかにしている。
- (4) マンガン (III) および鉄 (III) ポルフィリン錯体の金属中心における電子移動反応では、非平面構造をもつポルフィリン錯体の方が平面型のものに比べて電子移動速度が遅くなるが、これは非平面構造のものでは金属-N結合が短く、電子移動に伴う再配列エネルギーが大きいためであることを明らかにしている。
- (5) 5配位の非平面型有機鉄 (III) ポルフィリン錯体にピリジンのような塩基が軸配位することで電子移動の再配列エネルギーが減少し、電子移動速度は著しく加速されることを見い出している。

以上のように、本論文は電子移動反応機構における種々のタイプの塩基触媒作用を見い出している。本研究で得られた知見は、有機、無機、有機金属から生体関連化合物の酸化還元反応を制御する上で重要であるばかりでなく、有機合成の立場からも重要な指針を与えるものであり、幅広い応用が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。