The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Reactivity-Control of Copper-Active-Oxygen Complexes and Applications to Catalytic Reactions
Author(s)	阿部, 司
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69527
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　阿部　司　）	
論文題名	Reactivity-Control of Copper-Active-Oxygen Complexes and Applications to Catalytic Reactions （銅–活性酸素錯体の反応性制御と触媒反応への応用）

論文内容の要旨

生物は細胞内で空気中の分子状酸素を酸化剤として用いて、有機物を二酸化炭素と水に分解し、生命活動に必要なエネルギーを得ている。しかし、分子状酸素は基底三重項分子であるため、有機分子とはスピン禁制となり直接反応することはできない。生体内の金属酵素は、遷移金属から分子状酸素に電子を与え、分子状酸素を還元的に活性化することによって基質を効率的に酸化している。生体内の金属酵素には銅を酵素活性中心に持つものが多く見られる。これは銅が銅（I）/（II）といった低い価数で効率よく電子の授受を行うことができるためと考えられる。これらの銅含有酵素は分子状酸素（O_2）を還元的に活性化して、基質を効率的に酸化している。このような酵素の機能を範として分子をデザインできれば、効率的な酸化反応触媒開発が可能となる。しかし金属酵素は巨大で複雑な分子であるため、分子機能の詳細を明らかにするのは難しい。そこで酵素活性中心の構造を模倣したモデル錯体を用いた研究が行われてきた。これまでモデル系では、酸素の還元状態や配位様式が異なる銅–活性酸素錯体が幾つか合成されてきた。これまでの研究で主に配位子のドナー性やドナー原子の数、および立体的な嵩高さが反応性の異なった銅–活性酸素錯体を作り分ける上で重要であることが明らかにされ、それらをコントロールすることで単核銅（II）スーパーオキソ錯体**S**、μ-パーオキソ二核銅（II）錯体**P**、ビス（μ-オキソ）二核銅（III）錯体**O**などが合成されてきた。そこで本研究では、銅錯体を用いた分子状酸素の活性化機構の解明、および銅–活性酸素錯体を鍵とする分子変換方法の開発を行った。本博士論文は４章から構成される。

本研究の１～３章では、配位子のドナー原子間距離を固定できる比較的剛直な環状ジアミン骨格をもつ配位子を用いて銅（I）錯体と分子状酸素との反応性について検討し、生成した銅–活性酸素錯体の反応性の制御を目指した。さらに３～４章では、銅–活性酸素錯体を鍵中間体とする触媒的酸化反応系の構築を行った。

これらの銅–活性酸素錯体を合成するために用いられてきた配位子はほとんどが柔軟なアミン系配位子に限られていた。一方酵素系では、銅中心に配位するアミノ酸残基を適切な位置に固定することで、反応に必要な銅–活性酸素錯体を選択的に生成すると考えられている。銅イオンの構造は、その価数の変化に伴い大きく変化するが、このような性質を規制することによって生じる歪みに着目して銅–活性酸素錯体を合成し、その反応性を調べる研究は少なかった。

第１章では、環のサイズが異なる環状ジアミン配位子を用いて銅（I）錯体と分子状酸素との反応性を検討した。その結果、構造を制御することで酸素の還元状態が異った銅–活性酸素錯体を作り分けることを見出した。

第２章では、環状ジアミン配位子を用いて単核銅（II）–アルキルペルオキソ錯体を調製し、その反応性について検討した。その結果、錯体の構造のひずみが基質との反応性を向上させていることを明らかにした。

第３章では、ピリジルメチル側鎖を有する環状ジアミン配位子を用いて生成した単核銅(II)スーパーオキソ錯体の反応性について検討した。その結果、このスーパーオキソ錯体は種々のアルデヒドやケトンといったカルボニル化合物に対して求核的な反応性を示し、触媒的にアルドール化合物を与えることを見出した。これは、単核銅(II)スーパーオキソ錯体が炭素–炭素結合形成反応の触媒となることを示した初めての例である。

第４章では、銅触媒を用いて分子状酸素を酸化剤とする酸化反応系の開発を行い、ピコリン類を基質として用いた場合には、対応するピリジンカルバルデヒドが高効率、高選択的に与えることを見出した。

以上の様な成果は生体内銅含有酵素における銅-活性酸素錯体の生成機構の解明だけでなく、新規な遷移金属触媒の設計において、重要な知見を与えた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　阿部　司　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	伊東　忍
	副 査	教授	菊地和也
	副 査	教授	中山健一

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、銅−活性酸素錯体の反応性制御および触媒反応への応用について述べており、緒論および 4 つの章から構成されている。緒論では本研究を行った目的および研究の背景、ならびに各章の要約を述べている。

第 1 章では、環サイズの異なった環状ジアミン骨格を有する窒素系三座配位子を用いて銅(I)錯体を調製し、分子状酸素との反応により酸素の還元状態が異なった銅−活性酸素錯体を作り分けることを見出している。学位申請者は、配位子の剛直性に着目し、銅錯体の構造を制御することによって銅(I)錯体と分子状酸素との反応性が制御できることを明らかにしている。

第 2 章では環状ジアミン骨格を有する窒素系三座配位子を用いて合成した銅(II)錯体を用いてクメンヒドロペルオキシドを作用させることによって、構造の異なった単核銅(II)-クミルペルオキソ錯体を調製し、単核銅(II)-クミルペルオキソ錯体の反応性について検討している。その結果、構造の歪みが反応性の向上に起因していることを明らかにしている。

第 3 章では 1,5-ジアザシクロオクタン骨格にピリジルメチル側鎖を有する窒素系三座配位子を用いて銅(I)錯体を合成し分子状酸素との反応により生成した単核銅(II)スーパーオキソ錯体の反応性について検討している。その結果、スーパーオキソ錯体は種々のカルボニル化合物に対して求核的に付加し、炭素−炭素結合形成反応の触媒となることを世界で初めて明らかにしている。この結果は合成化学的観点からも重要な知見を与えるものと期待される。

第 4 章では銅塩を用いて分子状酸素を酸化剤とする酸化反応触媒系の構築を行なっており、種々のピコリン類を基質として用いた場合、対応するピリジンカルバルデヒドが高収率、高選択的に得られることを見出している。

以上のように、本論文では種々の銅−活性酸素錯体の生成および反応性に関して多くの重要な情報を明らかにしている。このような結果は、天然に存在する銅含有酵素活性中心における、銅−活性酸素錯体の生成機構に関する重要な知見を与えるだけでなく、金属錯体触媒を設計する際の指針となることが期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。