

氏 名 油 努

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第658号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

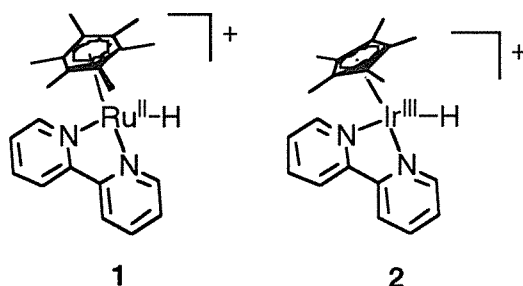
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 水溶性有機金属錯体をもちいたpH選択的触媒反応の開発

論文審査委員 主査教授 魚住 泰広
教授 横山 利彦
助教授 井上 克也
助教授 藤井 浩
教授 磯辺 清 (大阪市立大学)
教授 渡辺 芳人 (名古屋大学)

論文内容の要旨

水中での物質変換は枯渇性資源由来の有機溶媒の使用を最小限とし、その環境負荷を軽減するため、環境調和型化学プロセスの開発に通ずる。そこで、様々な合成反応において鍵となる役割を担ってきたヒドリド錯体を水中での物質変換に利用することは興味深い。そこで、彼は以下に示す構造の水溶性ヒドリド錯体(1, 2)を合成した。そして、それらの錯体とカルボニル化合物、及び、スチレンの反応を pH 効果に着目して行なった。



第1部

第1章

ルテニウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応

水溶性ルテニウムヒドリド錯体 1 を触媒活性種とし、ギ酸イオンを水素源とするカルボニル化合物の水中での水素移動型還元反応はアルコールを得るための非常に簡便な方法である。彼は反応の最適化を行なうために pH 効果に着目した。また、はじめて水中で水素移動型還元反応の触媒活性種となるヒドリド錯体 1 の結晶構造を明らかとした。この錯体は当量反応条件下でカルボニル化合物であるアセトフェンを 1-フェニルエタノールに変換する。また、触媒反応条件下(1/アセトフェン/HCOONa = 1/200/6000), pH 4, 70°Cで反応をおこなうと、収率 99%でアセトフェンから対応する 1-フェニルエタノールを与える。Scheme 1 にこの反応をまとめた。この反応は pH 4 で、もともと活性が高く、基質としてアセトフェンを用いると 1 時間当たりのターンオーバー数である TOF は約 100 であった。反応活性が pH 4 でもっとも高いことは 2 つの理由から考えられる。それらは(1) pH が 4 以下では水中でヒドリド錯体へのプロトンの攻撃が優先され、ヒドリド錯体とカルボニル化合物の反応が起こり難くなる、(2) pH が 4 以上ではプロトンが減少し、プロトンによるカルボニル化合物の活性化ができないために反応が進行しないことである。彼は水中でのルテニウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の水素移動型還元反応は Figure 1 のようなメカニズムで進行していると決定した。

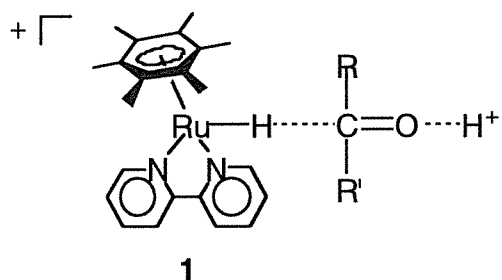
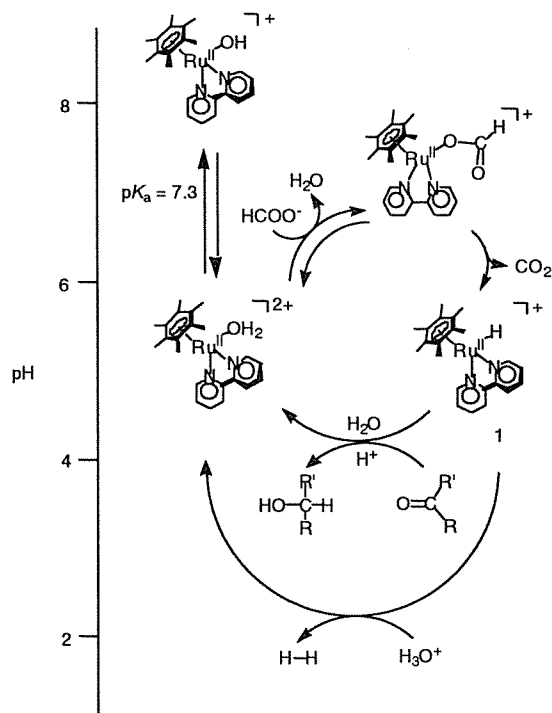


Figure 1. Mechanism for the hydrogen transfer.



Scheme 1

第2章

イリジウムヒドリド錯体をもちいたカルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応

水溶性イリジウムヒドリド錯体 2 を触媒活性種とし、ギ酸イオンを水素源とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応をおこなった。本研究ではルテニウム錯体からイリジウム錯体にかわったときに反応の pH 依存性がどのように変化するかについて興味をもった。

彼ははじめて水中で水素移動型還元反応の触媒活性種となるイリジウムヒドリド錯体 2 を合成し、その結晶構造を明らかとした (Figure 2)。この錯体は当量反応条件下でカルボニル化合物であるアセトフェンを 1-フェニル-1-エタノールに変換する。また、触媒反応条件下 (2/カルボニル化合物/HCOONa = 1/200/1000), pH 2, 70°C で反応をおこなうと、収率 99% でカルボニル化合物から対応するアルコールを与える。この反応は pH 2 でもっとも活性が高く、基質をアセトフェンとしたとき、1 時間当たりのターンオーバー数である TOF は約 400 に達した。反応活性が pH 2 でもっとも高いことは 1 の水素移動型還元反応のときと同じ 2 つの理由から考えられる。反応活性のもっとも高い pH が 1 の反応と比較して小さいこと、及び、TOF が上昇したことはヒドリド錯体の金属イオンとヒドリド配位子の結合の強さの比較、さらに、反応メカニズムから考察した。

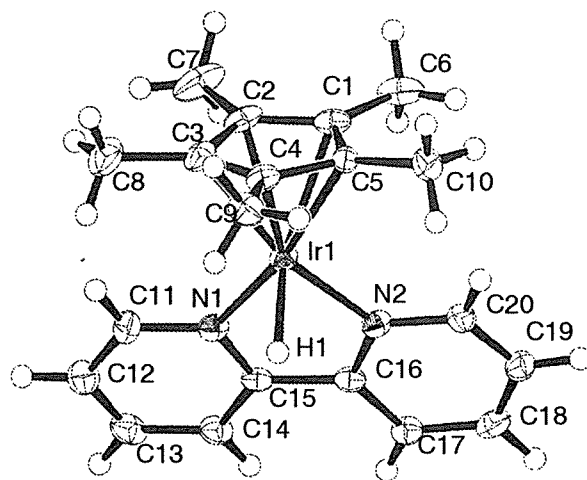


Figure 2. ORTEP drawing of 2(PF₆). The anion (PF₆) is omitted for clarity.

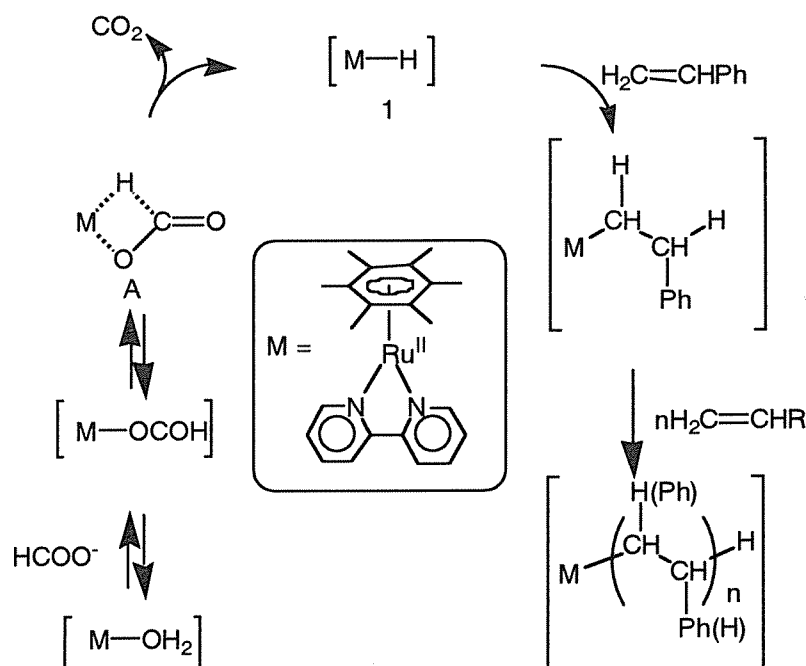
第2部

第1章

ルテニウムヒドリド錯体をもちいたスチレンの pH 選択的重合反応

水溶性ヒドリド錯体の反応性は基質、及び、反応条件によって異なる。ヒドリド錯体にオレフィンが挿入する反応は様々な有機化合物の合成において重要である。また、その反応はオレフィン重合反応の鍵となる。本研究では、水溶性ヒドリド錯体 **1** を用いた、pH に依存したスチレンの重合反応を開発した。この研究は水中でヒドリド錯体を用いるはじめての重合反応である。

Scheme 2 に反応のメカニズムを示す。重合反応はヒドリド錯体にスチレンが挿入するところからスタートする。**1** と 1 当量のスチレンを pH 7 で反応させたところ、ESI-MS でスチレンが挿入された錯体の生成を確認した。また、ヒドリド配位子を重水素に置換した錯体を反応にもちいたところ、ESI-MS で検出された錯体の分子量が 1 ユニットシフトすることも確認した。次に、**1** と 1000 当量のスチレンを水溶液/スチレンの 2 相系で重合反応させた。そして、その反応の pH 依存性を求めた。その結果、pH 7-9 付近で重合反応の活性がもっとも高いと分った。100°C、pH 8 で 8 時間反応させることで生成するポリスチレンは分子量約 10 万、分子量分布を示す指標である $M_w/M_n = 1.8$ である。これらの結果より、ヒドリド錯体 **1** は pH を制御し、スチレンと反応させると水中でポリスチレンを与えることがわかった。



Scheme 2

論文の審査結果の要旨

油努君は「水溶性有機金属錯体をもちいた pH 選択的触媒反応の開発」について論文をまとめ提出した。既存の有機金属ヒドリド錯体の多くは水に不溶かつ不安定であり、その性質・機能を水中で調べた例は少ない。油君は、独自の研究戦略に基づき 2 種類の水溶性ヒドリド錯体を合成し、それらを触媒とする「カルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応」及び「スチレンの pH 選択的水中重合反応」を開発した。研究の内容は以下のようにまとめられる。

- (1) 新規なルテニウムヒドリド錯体 $[(C_6Me_6)Ru(bpy)H]^+$ (1、bpy = 2,2'-bipyridyl) とイリジウムヒドリド錯体 $[Cp^*Ir(bpy)H]^+$ (4、Cp* = pentamethylcyclopentadienyl) を合成し、これらの錯体がカルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応の優れた触媒として働くことを示した。錯体 1, 2 の固体状態の構造は X 線構造解析と IR で明らかにし、水溶液中でもそれらの構造が保たれていることを NMR で示した。これらの反応の触媒活性はそれぞれ pH 4.0 (ルテニウム触媒の場合) と pH 2.0 (イリジウム触媒の場合) で最大を示す。本論文では、これら pH 依存性について「pH に依存したヒドリド錯体の安定性」と「pH に依存したカルボニル化合物の活性化機構」に基づいて考察している。研究成果は、2 報の論文 (英文) としてまとめられている。
- (2) ルテニウムヒドリド錯体 1 が、「スチレンの水中重合反応の pH 選択的触媒」として働くことを示した。重合反応の触媒活性は pH 7-10 で最大を示す。pH 8.0、8 時間の条件下で得られたポリスチレンの重量平均分子量 (M_w) は約 18 万、数平均分子量 (M_n) は約 10 万であり、その分子量分布 (M_w/M_n) は 1.8 と狭い。本研究は、ヒドリド錯体触媒を用いた水中重合反応の最初の例である。さらに、特筆すべきことは、重合反応中間体 (Growing Polymer Intermediates) をエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) で直接観測したことである。研究成果は、1 報の論文 (英文) としてまとめられている。

以上、本論文は「有機金属触媒を用いた水中触媒反応の開発」という新しい分野を切り開くものであり、学位論文として十分に価値があると判断した。

口述試験では、約 1 時間、博士論文の内容について説明を行ない、さらに 1 時間、質疑応答および試問を行なった。博士論文の内容の説明は、「研究の背景と目的」、「研究内容」、「研究成果」についてよく整理され、わかりやすいものであった。質疑応答および試問では主に、「ヒドリド錯体の性質」と「ヒドリド錯体によるカルボニル化合物の水素移動型還元反応のメカニズム」について質問を受け適確に答えた。また、審査委員より博士論文におけるいくつかの「文章の不完全さ」について指摘されたが、それらについては公開発表会までに改訂した。博士論文は日本語で書かれているが、英語の Abstract はわかりやすく書かれており、英語力に関しても十分であると判断した。公開発表会での発表もわかりやすく、会場での質問にも適確に答えた。

以上により、審査委員全員一致で口述試験に合格であると判断した。