

審査の結果の要旨

氏名 宮村 浩之

酸化反応は最も基本的かつ重要な化学変換であり、真に原子効率に優れ、かつエネルギー効率のよい酸化反応の開発が強く望まれている。本論文では、この酸化反応における高効率かつ回収・再使用可能な触媒の開発を目指して行った研究について述べたものである。

まず第一章では、高分子固定化金属ナノクラスター触媒を用いる酸素酸化反応について述べている。高分子固定化触媒は、回収・再使用が可能なることから廃棄物の低減化、資源の有効活用などの環境面のみならず、コンビナトリアルケミストリーを指向したライブラリーの構築や自動合成への応用などの面でも、現在注目を集めている。すでに当研究室では、独自に開発したコポリマーを高分子担体として用いる高分子カルセランド型触媒を開発し、Pd、Sc、Ruなどの固定化を実現している。本触媒はこれまでの固定化触媒とは異なり、ポリマー鎖による物理的囲い込みとベンゼン環上の π 電子と金属空軌道との相互作用という比較的弱い結合によって金属触媒を固定化しているため、均一系触媒の高い活性を保持していながら容易に回収・再使用できるという特徴を有する。

さて、アルコールの酸化によるアルデヒド、ケトンなどのカルボニル化合物の合成は、しばしば工業レベルでも用いられているが、従来法では当量以上の酸化剤や高価な金属触媒を必要とする場合が多く、環境面での問題が近年クローズアップされている。一般に、酸素は高い酸化力を持つが三重項であるため、一重項である有機化合物との直接反応はスピン禁制であり、触媒や加温条件もしくはその両方を必要とする。特にアルコールの酸素酸化反応を室温で実現し、その上、回収・再使用可能な触媒はこれまで報告がされていなかった。

本論文は酸素を活性化することで知られる金ナノクラスターに着目し、その回収・再使用可能な固相触媒化の検討を行い、有機溶媒中一価の金塩から還元的に調製した金ナノクラスターが、ポリスチレンのベンゼン環の多点相互作用によって安定化されることを見出している。さらに内部に架橋部位をもつコポリマーを用い、1-3 nmの金

クラスターを含有する高分子カルセランド型金ナノクラスター触媒(PI Au)を調製している。本触媒は弱塩基水溶液共存下、室温で様々なアルコールの酸素酸化反応に適用でき、活性を維持したまま 10 回の回収・再使用が可能であることを示している。

第一章で開発した PI Au は、室温、酸素雰囲気ではアルコールの酸化に高い活性を示すものの、塩基を必要としたため、原子効率に未だ改善の余地があるとともに、一級アルコールの酸化でアルデヒドへの選択性が低いことが問題であった。そこで第二章では、金属種の二元化の検討を行っている。すなわち、二種類の金属塩を同時に還元して調製したナノクラスターを高分子カルセランド型触媒化すると、中性、室温でアルコールの酸素酸化反応に高い活性を示す高分子カルセランド型二元金属ナノクラスター触媒(PI Pt/Au、PI Pd/Au)が得られることを明らかにしている。特に PI Pt/Au は、一級アルコールのアルデヒドへの選択性が高いばかりでなく、室温、空気雰囲気下、完全水中という極めて穏和な条件下でもアルコールの酸化に有効であり、回収・再使用も可能であることを示している。また、Pt/Au、Pd/Au 中のクラスターの EDS 分析によって、測定したすべてのクラスターが両方の元素を含有することも明らかにしている。さらに、本反応系には水が不可欠であること、アルコールの α 位の水素を重水素で置換した基質の反応速度同位体効果 ($k_H/k_D = 3.0$) から、 α 位の水素の移動に伴う過程が律速段階であることが示唆されたことなどから、アルコールの二つの水素がプロトンとして水もしくは塩基により溶媒中を酸素に移動する一方、電子は金属クラスター中をそれぞれ別々に酸素に移動する反応機構を提唱している。

続いて第四章では、ヒドロキノンのキノンへの酸素酸化反応について検討している。キノン類は、有用な酸化剤であり、ペリ環状化合物の出発原料であるとともに、ユビキノンやプラストキノンに代表される物質は生体内での酸化還元反応において重要な役割を担っており、有機合成、生化学において極めて重要な化合物群である。電子供与基を有するヒドロキノンのキノンへの酸素酸化反応はこれまでにいくつか報告例があるものの、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)やクロラニルに代表される酸化剤としてより有効な、電子吸引基を置換基に持つキノンへの酸素酸化反応の例は皆無であった。すでに第三章までに明らかにした、金属ナノクラスター触媒を用いるアルコールの酸化反応における知見から推定される反応機構によれば、ヒドロ

キノン類も同様に穏和な条件下酸化されると考え、PI Au を触媒として用いたところ、二相溶媒中、室温、中性、空気雰囲気下、電子供与基を有するヒドロキノンが定量的にキノンへ酸化されることを明らかにしている。さらに、Pt 塩を還元してPI Au と同様の手法で調製したPI Pt を用いると、テトラクロロヒドロキノンを始め電子吸引基を有する酸化還元電位の高いヒドロキノン類も同条件下、定量的にキノンを与え、さらに触媒は簡便な操作で回収でき、活性を維持したまま連続 13 回の回収・再使用できることを見いだしている。本反応は、酸化還元電位が高いヒドロキノンの酸素酸化反応の初めての例である。

酸化力の高い DDQ やクロラニルは、汎用される強力な酸化剤である。しかし、これらの酸化剤は通常、当量以上用いられ、副成するヒドロキノンの除去が必要となる。第四章では、これらの酸化剤を回収・再使用可能な触媒を用い、系中で酸素によって再酸化できれば、簡便かつ原子効率に優れた環境調和型の反応系が実現できると考え検討を行っている。より酸化耐性が強いと考えられる新規コポリマーを用いて Pt クラスタを固定化した有機-無機ハイブリッド Pt 触媒 (HB Pt) を調製し、これがヒドロキノンの酸素酸化反応に高い活性を示すことを明らかにしている。触媒量の α -クロラニル存在下、chloranil 共存下、室温、酸素雰囲気下、ジヒドロピリジン、インドリン、テトラヒドロキノリン誘導体がピリジン、インドール、キノリン誘導体へと変換されることを見いだしている。また、触媒は簡便な操作のみで回収・再使用も可能であることを明らかにしている。

以上、本論文は高分子固定化金属ナノクラスター触媒を用いる酸素酸化反応において顕著な成果を挙げたものである。今後、本論文で開発された反応系は様々な酸化反応への展開が期待される一方、本論文の研究により、大気に豊富に存在する酸素を用い、エネルギー効率、原子効率がよければ、環境負荷も少なく、汎用性の高い理想的な酸化反応系の実現に大きく近づいたといえる。よって、本論文は博士 (薬学) の学位に十分値するものと判定した。