

氏名	萬代 恭子
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博乙第4475号
学位授与の日付	平成29年 3月24日
学位授与の要件	博士の論文提出者 (学位規則第4条第2項該当)
学位論文の題目	Development of Organic Reactions with Bacteriogenic Amorphous Iron Oxide (微生物由来の非晶質鉄酸化物を用いた有機合成反応の開発)
論文審査委員	教授 菅 誠治 教授 高井 和彦 教授 藤井 達生

学位論文内容の要旨

本学位論文は全5章で構成されており、鉄酸化細菌という微生物が作り出す類のない物質科学的特徴を有する鉄酸化物(BIOX)を用いた有機合成反応の開発についてまとめたものである。近年、環境負荷が低く持続可能な社会構築に適した有機合成反応の開発が盛んに行われている。さらに、資源の少ない日本においては「代替」「減量」「循環」を柱とした「元素戦略」という概念のもと、物質・材料の革新的機能の創出を思考した研究が推進されている。その一環として、天然に豊富に存在するもののこれまで利用されてこなかった低毒性のBIOXに着目し、その新規機能性材料としての機能を有機合成化学の分野において見出すことを目的として様々な手法の開発を目指した。本論文では、BIOXを固体触媒の固定化担体として応用した例や、BIOX固定化触媒を用いた反応システムの開発、さらにはBIOXのそのものを触媒あるいは反応促進剤として用いた反応開発についてまとめている。まず、BIOXの多孔質な表面構造と比較的大きな表面積を活かし、有用な遷移金属触媒の一つであるパラジウム触媒を固定化したBIOX固定化パラジウム触媒を調製した。パラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応においてその触媒性能の調査を行ったところ、反応溶媒なしでも反応が十分に進行し、高い触媒活性を保ちながら再利用が可能であることを見出した。さらに、既知の磁性BIOX固定化酵素触媒を用いたマイクロチューブリアクターの開発を行った。このマイクロリアクターは、ふっ素樹脂製のマイクロチューブの外部に設置した強力磁石との相互作用によってそのチューブ内部に触媒を固定した構造となっており、磁石のオンオフによって触媒の脱着が可能である。そのリアクターにおいて行った酵素触媒に依る第二級アルコールの速度論的光学分割は高選択的に進行し、バッチでの反応に比べて長時間の反応溶液との接触でも流路内の酵素の触媒活性は維持されていた。2つの天然由来の物質で構成される触媒をフロー系に応用した初めての例であり、このフロー反応系は、特別な技術を要しない構築容易なシステムである。続いて、BIOXが類のない物質の特徴をもつことから、BIOXそのものを触媒として用いたBaeyer-Villiger酸化反応の開発を行った。触媒としては天然由来のBIOX、酸化剤として分子状酸素を用いており、添加剤として加えているアルデヒドのアシストにより温和な条件でも望みの反応が効率よく進行した。市販の鉄化合物(酸化鉄3種類と金属鉄)よりも良い触媒活性を有することがわかり、また、BIOXの構造中に存在するケイ素の存在がその触媒性能に重要な役割を果たしている可能性を見出した。さらに、BIOXを反応促進剤として用いた2-ナフトールの連続的酸化的変換反応の開発も行った。BIOXと2-ナフトールを混合して反応溶媒なしで80°Cで加熱すると酸化的カップリングが進行し、カップリング体が効率良く得られた。また、その加熱温度をさらに上げると、カップリング体の分子内環化が進行しペリザンテノザンテン(PXX)という酸素が導入された平面型の π 共役系分子が得られることを見出した。PXXは有機半導体としての機能を有する化合物の骨格分子であり、本法はこの有用な機能性分子をBIOXの効果により2-ナフトールからワンポットで合成できるという利点を有する。BIOXと市販の鉄化合物を用いた場合の反応効率には大きな差が見られ、BIOXを用いた場合に、2-ナフトールが最も効率よくPXXに変換されることを見出した。

論文審査結果の要旨

本学位論文は鉄酸化細菌という微生物が作り出す、類のない物質科学的特徴を有する鉄酸化物 (BIOX) を用いた有機合成反応の開発についてまとめたものである。

近年、環境負荷が低く持続可能な社会構築に適した有機合成反応の開発が盛んに行われている。資源の少ない日本においては「元素戦略」が提唱され、物質・材料の革新的機能の創出を思考した研究が推進されている。本研究では天然に豊富に存在するものの、これまで利用されてこなかった低毒性のBIOXに着目し、その新規機能性材料としての機能を有機合成化学の分野において見出すことを目的として、様々な手法の開発を行った。

まず、BIOXの多孔質な表面構造と比較的大きな表面積を活かし、有用な遷移金属触媒の一つであるパラジウム触媒を固定化したBIOX固定化パラジウム触媒創製し、これが高い触媒活性を保ちながら再利用が可能であることを見出した。さらに、磁性BIOX固定化酵素触媒を用いたマイクロチューブリアクターをコアとする反応システムを構築し、キラルな第二級アルコールの速度論的光学分割が高選択的に進行し、かつ、バッチ反応に比べてはるかに長時間の使用に耐えることを見出した。続いて、BIOXそのものを触媒として用いたBaeyer-Villiger酸化反応の開発を行った。触媒としては天然由来のBIOX、酸化剤として分子状酸素を用いており、添加剤として加えているアルデヒドのアシストにより、非常に温和な条件でも市販の鉄化合物に比して望みの反応が効率よく進行することがわかった。さらに、BIOXを反応促進剤として用いた2-ナフトールの連続的酸化的変換反応の開発も行った。その際、反応温度を上昇させることにより、カップリング体の分子内環化がさらに進行し、有機半導体としての機能を有するペリザンテノザンテン (PXX) という有用化合物が、2-ナフトールから一挙に得られるという極めて珍しい反応が進行することを見出した。

以上の研究成果は、微生物由来の鉄酸化物 (BIOX) が有機合成化学の分野においても極めて特異かつ有望な天然素材であることを示すのみならず、多様な分子群の創製における有用なツールとなり得ることを如実に示すものであり、博士学位に値すると認められる。