

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	NAD(P)モデル化合物のヒドリド還元における位置選択性と面選択性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	古賀吉太郎
Author(English)	Kichitaro Koga
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10024号, 授与年月日:2015年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,江口 正,岡田 哲男,川口 博之,前田 和彦
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10024号, Conferred date:2015/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （理学）
学生氏名： Student's Name	古賀 吉太郎		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	石谷 治 教授
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「NAD(P)モデル化合物のヒドリド還元における位置選択性と面選択性に関する研究」と題し、4 章で構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的について述べた。生体内において補酵素 NAD(P)H は酸化還元触媒としての機能しており、その模倣例として 4 位にメチル基を有する NAD(P)H モデル化合物を用いた不斉反応は有用であることを示した。これら不斉反応が、現状では触媒的に利用できないという問題点を指摘し、NAD(P)H モデル化合物を再生するシステムの構築が必要であると述べた。この再生反応の要点は、ヒドリド還元選択性・位置選択性・面選択性であり、光合成では、これら 3 つが厳密に達成されているが、これら全てを達成できる人工的な系は未だ報告されていないことに触れた。人工系として、光触媒[Ru(tpy)(bpy)(S)]²⁺ (**Ru-S**: tpy = 2,2',6',2"-ターピリジン, bpy = 2,2'-ビピリジン, S = ピリジン, DMF, MeCN)を示し、その光触媒系において生成物選択性が発現する理由を述べた。しかし、この光触媒系では、面選択性は達成できていないことを指摘した。本研究では、**Ru-S**を用いた光触媒系の中間体であるヒドリド錯体 **Ru-H** による、NAD(P)モデル化合物のヒドリド還元反応において、NAD(P)モデル化合物上の置換基効果および位置選択性発現の原因の解明を行った。さらに NAD(P)モデル化合物の面選択的ヒドリド還元を可能とする光反応系の創製を試みた。

第 2 章「**Ru-H** による NAD(P)モデル化合物の還元反応の速度論的解析」では、**Ru-H** と NAD(P)モデル化合物の反応の生成物分布と速度論的解析によって、NAD(P)モデル化合物の置換基効果と位置選択性発現の原因について検討した。NAD(P)モデル化合物のピリジニウム環 4 位にメチル基を導入すると、**Ru-H** との反応における遷移状態の結合生成および切断エネルギーに与える影響に加え、その立体障害の効果により、付加体の生成速度が低下した。カルバモイル基にメチル基を導入すると、立体障害の影響による $-T\Delta S^\ddagger$ の増大と $\Delta H^\ddagger$ の増大により反応速度が低下した。それらの寄与は常温において同程度であった。1 位のベンジル基を、立体障害のより小さな置換基に変えると 1,2-付加体も副生した。このことから、1 位の立体障害が 1,4-位置選択性発現に大きな役割を果たしていることが明らかになった。1 位に電子求引基である CH_2CF_3 基を導入すると、その誘起効果により、1,2-付加体生成が促進された。1 位にベンジル基、4 位とカルバモイル基の両方にメチル基を導入すると、これらの置換基の立体障害のため、**Ru-H** と NAD(P)モデル化合物があまり接近できず、ルーズな遷移状態をとらざるを得なくなり、結果として反応速度の低下と 1,2-付加体の副生を招くことがわかった。さらに、ベンジル基を CH_2CF_3 基に変えると、その電子求引性の効果と立体障害の減少の影響により、コンパクトな遷移状態を経由することが可能になり、その結果として 1,2-付加体が主生成物となった。

第 3 章「不斉配位子を有する Ru(II)錯体を用いた NAD(P)モデル化合物の面選択的光還元反応」では、**Ru-S** の bpy 配位子に、不斉源としてビネノ環を付与した **R-pb** 配位子を有する **cis-MeCN** および **trans-MeCN** を用いた NAD(P)モデル化合物の面選択的光ヒドリド還元について検討した。**cis-MeCN** および **trans-MeCN** を、それぞれ選択的に合成する方法を確立した。X 線結晶構造解析から、どちらの錯体に関しても単座配位子側に不斉場が発現することがわかった。第 2 章で得られた知見を基に選定された NAD(P)モデル化合物と、これらの錯体を用いて光ヒドリド還元反応を行った結果、いずれの錯体を用いても、NAD(P)モデル化合物の面選択的光ヒドリド還元に成功した。また **cis-MeCN** または **trans-MeCN** のみを含む DMF 溶液へ光照射を行うと、MeCN 配位子から DMF への光配位子交換反応中、**cis/trans** 間の異性化が進行し、最終的に光定常状態に達することが明らかになった。さらに、トリエチルアミン共存下にて、同様の光照射を行うと、いずれの錯体の場合も MeCN 配位子の光配位子交換の後、ヒドリド錯体が同程度生成することから、NAD(P)モデル化合物の面選択的光ヒドリド還元反応の初期段階で光異性化を起こしている可能性があることがわかった。

第 4 章「結言」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of (Science)
学生氏名 : Student's Name	古賀 吉太郎		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	石谷 治 教授
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, I have reported two main topics: (1) effects of substituents on NAD(P) model compounds on regioselectivity in reactions of NAD(P) model compounds with $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{H})]^+$ (**Ru-H**: tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) as a key reaction of hydride reduction of NAD(P) model compounds using $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{S})]^{2+}$ (**Ru-S**: S = solvent) as a photocatalyst, and (2) face-selective hydride reductions of a prochiral NAD(P) model compound using newly synthesized Ru(II) complexes with a chiral source in the ligand.

General introduction of the thesis was described in Chapter 1

In Chapter 2, I have reported reactions of various NAD(P) model compounds with substituents with **Ru-H**, especially product distributions and kinetic analyses of formation of a 1:1 adduct. The results indicated that the steric repulsion at the 1-position of the NAD(P) model compound plays an important role for achievement of regioselectivity. It was clarified that the 1:1 adduct formation rate and the production distributions can be systematically controlled by changing the substituent of the NAD(P) model compound.

In Chapter 3, development of Ru(II) complexes with a chiral ligand for face-selective hydride reduction of a prochiral NAD(P) model compound was described. The complexes $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\textbf{R-pb})(\text{MeCN})]^{2+}$ (**cis-MeCN**) and $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\textbf{R-pb})(\text{MeCN})]^{2+}$ (**trans-MeCN**) with a bpy ligand fused with a pinene ring (**R-pb**) were newly synthesized. Photochemical face-selective hydride reduction of a prochiral NAD(P) model compound was achieved by using these complexes. Irradiation to DMF solutions containing **cis-MeCN** or **trans-MeCN** caused substitution of the MeCN ligand with DMF and isomerization between the *cis* and *trans* isomers.

The conclusion of the thesis was described in Chapter 4.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).