

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	古賀 吉太郎	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	石谷 治		教授	前田 和彦	准教授
	審査員	江口 正		教授		
		岡田 哲男		教授		
川口 博之			教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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章から成っている。第1章「序論」では、本研究の背景と目的について述べている。まず補酵素 NAD(P)H の生体内における酸化還元触媒としての機能に触れ、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の有用性を示している。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の必要性を述べている。この再生反応の要点であるヒドリド還元選択性・位置選択性・面選択性は光合成にて達成されているが、人工系では未達成であることに触れている。人工的な系として、光触媒[Ru(tpy)(bpy)(S)]²⁺ (**Ru-S**: (tpy = 2, 2', 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ている。しかし、この光触媒系では、面選択性は未達成であることを指摘している。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、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目指していること、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ことを述べている。

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結果を述べている。NAD(P)モデル化合物のピリジウム環4位にメチル基を導入すると、**Ru-H** との反応において、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、付加体生成速度が低下すると述べている。カルバモイル基にメチル基を導入すると、立体障害による $-TAS^\ddagger$ の増大と ΔH^\ddagger の増大により反応速度が低下し、その寄与は常温において同程度であることを明らかにしている。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結論付けている。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ることを明らかにしている。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低下と1,2-付加体の副生を招くと述べている。さらに、ベンジル基を CH_2CF_3 基に変えると、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ると結論付けている。

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、不斉源としてピネノ環を付与した **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還元について述べている。*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ている。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を明らかにしている。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成功したと報告している。また *cis*-MeCN または *trans*-MeCN のみを含む DMF 溶液への照射実験により、MeCN 配位子から DMF への光配位子交換反応中、*cis*-体から *trans*-体への異性化が進行し、最終的に光定常状態に達することを明らかにしている。さらに、トリエチルアミン共存下にて、同様の照射を行うと、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、光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結論付けている。

第4章「結言」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義について述べている。

以上要約すると、本論文では、**Ru-S** を用いた光触媒系において位置選択性が発現する原因および NAD(P)モデル化合物の置換基が付加体の生成物分布に与える影響を明らかにしている。また、不斉配位子を有する Ru(II)錯体を新たに合成することで、光化学的な NAD(P)モデル化合物の面選択的ヒドリド還元初めて成功している。以上の成果は、理化学上貢献するところが大きく、よって本論文は、博士(理学)論文として十分に価値があるものと認める。