

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)	要約
Type(English)	Outline

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

古賀 吉太郎

【序】生体内において NAD(P)H は、酵素存在下、様々な酸化還元反応を触媒的に進行させている。その模倣例としてピリジニウム環の 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が数多く研究されている。しかし、これらの反応は等量反応であることから、NAD(P)H モデル化合物を触媒的に利用するためには、それを再生するシステムの構築が必要である。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おいて完全に達成されているが、人工的な系では未だ達成されていない。光触媒[Ru(tpy)(bpy)(S)]²⁺ (**Ru-S**: tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine, S = solvent)は、NAD(P)モデル化合物の位置選択的ヒドリド還元成功しているが、面選択性は達成できていない。そこで本研究では、**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目指した。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。

【結果と考察】

・ **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

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が発現する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、立体障害の効果により、付加体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、 $-T\Delta S^\ddagger$ の増大と ΔH^\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では同程度であった。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。ここから、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わかった。電子求引基である CH_2CF_3 基を 1 位に導入すると、その電子的効果により、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により、**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、反応速度低下と 1,2-付加体の副生を招いたと考えられる。ここからさらに、ベンジル基を CH_2CF_3 基に変えると、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、1,2-付加体が主生成物となった。

・ 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

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検討した。*cis*-MeCN および *trans*-MeCN を、それぞれ選択的に合成・単離することに成功した。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明らかとなった。上述した速度論的解析にて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 溶液へ光照射することで、MeCN 配位子から DMF への光配位子交換反応中、*cis* 体と *trans* 体の双方向で異性化が進行し、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、トリエチルアミン存在下にて同様の光照射を行うと、いずれの錯体を用いても MeCN 配位子の光配位子交換反応の後、ヒドリド錯体が同程度生成した。ここから光ヒドリド還元反応の初期段階で光異性化反応が起きている可能性があることがわかった。