

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	協同的なキラルロタキサン反応場を活用する不斉触媒反応
Title(English)	Asymmetric Catalytic Reaction Utilizing Cooperative Chiral Rotaxane Reaction Field
著者(和文)	徐坤
Author(English)	Kun Xu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10308号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,小坂田 耕太郎,大塚 英幸,石曾根 隆,道信 剛志
Citation(English)	Degree;, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10308号, Conferred date:2016/9/20, 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	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （工学）
学生氏名： Student's Name	徐 坤		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田 十志和
			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「協動的なキラルロタキサン反応場を活用する不斉触媒反応」と題し、機械的な結合で連結された輪成分と軸成分間の協同効果の特徴としたキラルなロタキサン反応場を基盤とする新たな不斉触媒の開発を目的として、光学活性なクラウンエーテル型輪成分を含むロタキサン不斉場を構築し効果的な Through-space chirality transfer を鍵とする不斉触媒反応について検討した結果をまとめたものである。

第一章「緒言」では、ロタキサンにおける「協同効果」を定義し、その特徴とキラル反応場としての応用について概説し、協同効果を活用したキラルロタキサン触媒の開発という本研究の意義を述べた。

第二章「ロタキサン不斉場を利用した軸上窒素の不斉酸化反応」では、ロタキサン協同効果によりコンポーネント間で構造情報が伝達される Through-space Chirality Transfer を活かした構造探索を目的として、キラルなクラウンエーテルに様々な構造の軸成分を貫通させた一連のロタキサンを合成し、軸上の 3 級アミノ基の酸化によるキラルなアミン *N*-オキシド生成における、不斉伝達効果について議論した。これらの検討から Through-space Chirality Transfer に適した軸成分の構造最適化に成功し、既報で用いられてきた柔軟なアルキル鎖を軸構造に持つ場合、軸長を短くして輪成分(不斉中心)と反応点の距離を接近させても不斉酸化の選択性は向上せず、輪成分(不斉中心)と反応点の距離が離れていてもキシリレン骨格のような剛直な軸骨格を導入すると不斉酸化の選択性は飛躍的に向上し、剛直な軸骨格が不斉伝達効果の向上に重要であることを見出した。これらの結果を基に設計・合成した軸中にトリベンジルアミン構造を持つロタキサンのアミノ基の不斉酸化により 98%de でアミン-*N*-オキシド型ロタキサンが得られることを示した。

第三章「キラルピリジン-*N*-オキシド型ロタキサン触媒を用いた不斉アリル化」では、第二章で得られた結果に基づいて、ピリジン-*N*-オキシド型ロタキサン不斉触媒を設計し、ベンズアルデヒドの不斉アリル化反応におけるその触媒能について述べた。ピリジン-*N*-オキシド型触媒は、軸の窒素上にピリジルメチル基を導入し、さらにピリジン部位を酸化して得た。これを触媒として、アリルトリクロロシランによるベンズアルデヒドの不斉アリル化を検討したところ、58% ee(収率 25%)ではあるが、対応するアルコールの不斉合成に成功した。反応機構を NMR により検討した結果、*N*-オキシド酸素だけではなく輪成分のエーテル酸素もアリルトリクロロシランのケイ素に配位していることが明らかとなった。輪成分と軸成分が協動的に働くことによって、モデル触媒とクラウンエーテルの混合物を用いた場合よりも高い触媒活性およびエナンチオ選択性を示した。アリルトリクロロシランのようなルイス酸性の基質に対して輪成分と軸成分の協動的な配位効果が認められ、高い選択性実現のためには、触媒-反応剤複合体における協同効果を活かすことの重要性を示した。

第四章「キラルピリジン型ロタキサン触媒による *meso*-1,2-ジオールの不斉アシル化」では、ロタキサンの Through-space chirality transfer がより効果的に働く触媒系の開発を目指し、ピリジルメチル基を含む光学活性なロタキサン触媒の合成とそれを用いるメソ体ジオールの不斉 *O*-アシル化反応について述べた。この触媒反応では、アシル化剤にロタキサン触媒のピリジン部位が付加して生成するカチオン性のアシルピリジニウム塩中間体が、分子内の電子豊富な輪成分と静電相互作用することで安定化され、そのために輪成分がカチオン性部位の近傍に局在化して不斉情報が容易に軸上の反応部位へ伝達されると推察した。また同時に、系中の活性アシルピリジニウム塩濃度が高まり、高い反応性(収率 >99%)と高いエナンチオ選択性(98% ee)が得られたと結論づけた。一方、モデル触媒とクラウンエーテルの混合系では、分子間の相互作用が誘起・制御されにくくなるため、反応性およびエナンチオ選択性が著しく低下することも明らかにした。このように、キラルなロタキサンにおけるコンポーネント間協同効果により、反応性および立体選択性を同時に制御する画期的なロタキサン反応場を構築することに成功した。

第五章「総括」では、本研究の結果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

以上のように、本論文ではロタキサン不斉場におけるコンポーネント間の協同効果を触媒反応に活用すべく、これを反応中間体における構造制御に用いることで効率的に不斉伝達を達成し、効果的な触媒系を見出した。これらの研究を通じて超分子構造を触媒反応場として活用する意義を示した。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	有機・高分子物質	専攻
Department of		
学生氏名:	徐 坤	
Student's Name		

申請学位(専攻分野):	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員(主):	高田 十志和	
Academic Advisor(main)		
指導教員(副):		
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis entitled “Asymmetric catalytic reaction utilizing cooperative chiral rotaxane reaction field” describes the design and construction of novel rotaxane asymmetric reaction field possible to give efficient asymmetric catalysis by utilizing the cooperative working of the rotaxane components.

In chapter 1 “General introduction”, the relative studies on rotaxane cooperative effect which affording molecular functionality including catalysis were mentioned, and the purpose and main concept of this thesis were also described.

In chapter 2 “Diastereoselective synthesis of chiral rotaxane amine-*N*-oxides via through-space chirality transfer”, to optimized fruitful structure for the effective rotaxane asymmetric reaction field via through-space chirality transfer, various *tert*-amine-type rotaxanes having a chiral crown ether with various axles were synthesized and investigated their asymmetric oxidation to chiral amine-*N*-oxides. Through the scope of oxidation condition and structural effect to the diastereoselectivity, the suitable structure for the good through-space chirality transfer was decided.

In chapter 3 “Asymmetric allylation of benzaldehyde utilizing a pyridine-*N*-oxide-based chiral rotaxane catalyst”, to develop an effective catalytic reaction system with cooperative chiral rotaxane catalyst, a pyridine-*N*-oxide-containing rotaxane catalyst was designed and synthesized based on the results in chapter 2. The prepared rotaxane catalyst certainly promoted the allylation of benzaldehyde using allyltrichlorosilane in a moderate enantioselectivity. Since the NMR study, the cooperative activation property of rotaxane catalyst to allyltrichlorosilane was clarified. Thus, the advantage of rotaxane's cooperative behavior in enhancing both the stereoselectivity and the catalytic activity were demonstrated.

In chapter 4 “Asymmetric acylation of *meso*-1,2-diol with a pyridine-based chiral rotaxane catalyst”, for the rational design of rotaxane catalyst via active cooperative effect, a pyridine-containing rotaxane catalyst was designed and synthesized as an acyl transfer catalyst. The catalysis was evaluated in acylation of *meso*-1,2-diol, and high enantioselectivity and catalysis were achieved (98% ee, >99%) thanks to the attractive cooperative effect in rotaxane-based acylpyridinium intermediate.

In chapter 5 “Conclusion”, the author summarized the results obtained in the above chapters and described the future prospects of this study.

In summary, to establish the strategy for an efficient rotaxane cooperative reaction field, the author developed new rotaxane catalysts and demonstrated the interesting catalysis. These are possible to cooperatively control the structure and activity at the reaction intermediate through the dynamic nature of rotaxane molecule. These results offer the potential significance of supramolecular catalyst.

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).