

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	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
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)	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	Xu, Kun (徐 坤)	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	高田 十志和		教授	道信 剛志	准教授
	審査員	小坂田 耕太郎		教授		
		大塚 英幸		教授		
石曾根 隆			教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、5章より構成されている。

第1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例について概説するとともに、協同効果を活用したキラルロタキサン触媒の開発の意義について述べている。

第2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、ロタキサンのコンポーネント間でキラル情報が伝達される”Through-space Chirality Transfer”を最大限に活かした構造の探索を目的として、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おける不斉伝達効果の評価について述べている。特に、Through-space Chirality Transferに適した軸成分の構造を明らかにしている点は重要である。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することを明らかにしている。これらの検討から、最も効果的にThrough-space Chirality Transferを実現する骨格は軸中にトリベンジルアミン構造を持つロタキサンであり、アミノ基の不斉酸化により98%deで定量的にアミン-N-オキシド型ロタキサンを得ている。

第3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、前章で得られた結果を基に、ピリジン-N-オキシド型ロタキサン不斉触媒を用いたベンズアルデヒドの不斉アリル化反応について述べている。ピリジン-N-オキシド型触媒は、軸の窒素上に導入したピリジルメチル基を酸化して合成される。これを触媒に用い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ている。低収率ながら58% ee(収率25%)で対応するアルコールを得ている。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を見出し、輪成分と軸成分が協動的に働いて、モデル触媒とクラウンエーテルの混合物よりも高い触媒活性およびエナンチオ選択性が生まれることを明らかにしている。アリルトリクロロシランのようなルイス酸性の反応剤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たことから、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に言及している。

第4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て、ピリジルメチル基を含むピリジン型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ている。触媒構造は2章と3章の結果をふまえて設計されており、この触媒反応ではアシル化剤とロタキサン触媒のピリジン部位の反応によりカチオン性のアシルピリジニウム塩中間体を形成し、これが電子豊富な輪成分との静電相互作用で安定化されると推察している。すなわち輪成分がカチオン性部位の近傍に局在化し不斉情報が容易に軸上の反応部位へ伝達されるとともに、安定化により系中の活性種の濃度が高まるため、高い反応性(収率>99%)と高いエナンチオ選択性(98% ee)の両方が達成されたと結論づけている。一方で、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されにくくなるため、反応性およびエナンチオ選択性がかなり低下することも見出している。得られた結果から、キラルなロタキサン反応場におけるコンポーネントの協同効果が触媒の活性と立体選択性を同時に制御する画期的な反応場の構築に成功している。

第5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ている。

これを要するに本論文は、ロタキサンの空間的な結合を利用したコンポーネント間の協動的な作用を触媒反応の中間体の安定化と構造制御に活用し、立体選択性と触媒活性を同時に高められる触媒系を見出し、触媒設計への超分子構造の活用の意義を示したもので、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。