



Title	Studies on Synthesis and Reactivity of Cage-Shaped Main-Group Element Compounds toward Selective Bond Formation
Author(s)	筒井, 裕哉
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101629
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (筒 井 裕 哉)

論文題名

Studies on Synthesis and Reactivity of Cage-Shaped Main-Group Element Compounds toward Selective Bond Formation
(選択的結合形成を指向したカゴ型典型元素化合物の合成と反応性に関する研究)

論文内容の要旨

合成化学において立体・位置・基質選択的な結合形成は重要であり、高い選択性と基質一般性を実現する触媒・試剤の創出が追求されてきた。なかでも有機典型元素化合物は、中心元素と配位子の多彩な組み合わせによる反応性の制御が可能であり、様々な選択的結合形成反応に用いられている。典型元素化合物の幾何的な構造制御はその電子状態を大きく変化させる一方で、これらの幾何構造を活用した選択的結合形成反応の実現は、未だに大きな課題である。課題解決には、中心元素周囲の幾何構造と反応の選択性の相関関係を理解し、一般的な設計指針へと昇華する取り組みが不可欠である。本研究では、カゴ型構造に基づく配位子設計を通じ、13/14族元素化合物をルイス酸触媒または求核剤として用いた選択的結合形成反応を開発した。

第一章 機械学習によるカゴ型ホウ素触媒の基質認識能の解明

官能基に差がない炭素骨格を識別する手法として、分散力を用いた基質認識が注目されている。これまでに芳香環をホウ素周囲に導入したカゴ型ホウ素錯体 (π ポケット) が、脂肪族アルデヒドに優先して芳香族アルデヒドを選択的に活性化することを見出している。しかし、その基質選択性は非連続に変化するため、選択性の支配要因の系統的な理解が困難であった。本研究では、機械学習を用いた触媒設計を行い、選択性の制御因子の明確化に取り組んだ。分子記述子の解析によって、触媒の分極率が重要な設計要因であることを明らかにした。

第二章 分子内エキシマー形成を駆動力とした光活性型ホウ素ルイス酸触媒の合成

光触媒とルイス酸の協働触媒系が近年注目を集めているが、ルイス酸そのものの光励起状態を反応へ応用する試みは限定的である。本研究では、光励起状態の特性を活かしたルイス酸の触媒能制御を目指し、発色団のピレンを導入したカゴ型ホウ素錯体を設計・合成した。含ピレンホウ素錯体は、光照射下でMannich型反応やフッ化糖のグリコシル化反応を促進した。機構解明によって、エキシマー形成による錯体の幾何構造の変化がルイス酸性を変調し、触媒能の向上に寄与することを明らかにした。

第三章 カゴ型ホウ素触媒の精密なルイス酸性調整とグリコシル化反応への適用

フッ化糖は強固なC-F結合に由来する安定な糖供与体であり、触媒的活性化法が盛んに研究されている。本研究では、ルイス酸性を精密に調整可能なカゴ型ホウ素触媒を利用し、個々の基質の反応性に合わせたグリコシル化反応を開発した。フッ化物イオン親和性が触媒活性と相関があることを見出し、基質に応じた触媒選択の重要性を示した。

第四章 架橋型アルミニウム二核錯体を用いた立体・位置選択的グリコシル化反応

これまでにカゴ型アルミニウム単核錯体が、高い立体選択性でグリコシル化反応を触媒することを見出していたが、その立体制御の適用範囲は限定的であった。本研究では、架橋型アルミニウム二核錯体が広範な糖基質の立体選択的グリコシル化に適用できることを見出した。低温NMR測定から、二核錯体は糖供与体と糖受容体の両方と相互作用することを明らかにした。二核錯体と糖受容体の相互作用は、位置選択的なグリコシド結合形成も可能にした。

第五章 アトラン型14族アリル求核剤を用いた α -オキシケトンのジアステレオ選択的アリル化反応

α 位に不斉中心を持つカルボニル化合物への付加反応は、ジアステレオマーが生成することから、その立体制御に関心が持たれてきた。 α -オキシケトンのアリル化反応において、*syn*体を選択的に得る手法は数多く報告されているが、*anti*体を選択的に得る手法はほとんどない。本研究では、アトラン型14族アリル求核剤を設計し、 α -オキシケトンのジアステレオ選択的アリル化反応を検討した。高い求核性と低いキレート能を両立するアリルアトランは、非キレーション型の遷移状態を経た*anti*選択的結合形成を可能にした。

本研究の成果は、幾何構造の制御を受けた有機典型元素化合物の設計指針を与えるとともに、さらなる選択的結合形成反応の開発に向けた有用な知見を与えるものと期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (筒 井 裕 哉)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	芝田 育也
	副 査	教授	蔦巢 守
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	劔 隼人
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	藤塚 守

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、カゴ型に構造規制を施した典型元素化合物を合成し、その幾何構造と多彩な典型元素に基づく選択的結合形成反応の開発に取り組んでいる。

第一章では、芳香族基質認識能を有するカゴ型ホウ素触媒について、機械学習を用いた詳細な解析を行い、選択性の制御因子の探求に取り組んでいる。選択性予測モデルの構築と実験的検証を通じて、ベンゾフランを持つホウ素錯体が高い基質選択性で反応を触媒することを見出している。また分子記述子レベルのモデル解析より、触媒の分極率が重要な設計要因であることを明らかにしている。

第二章では、発色団としてピレンを導入したカゴ型ホウ素ルイス酸の光活性化能について検討している。ピレンを有したホウ素錯体を合成・物性評価し、それらがMannich型反応やフッ化糖のグリコシル化反応を光照射下で促進することを見出している。種々の分光測定より、分子内エキシマー形成による錯体の幾何構造の変化が触媒能に重要であることを明らかにしている。

第三章では、ルイス酸性の精密調整が可能なカゴ型ホウ素触媒を用いた、フッ化糖のグリコシル化反応について述べている。フッ化物イオン親和性が触媒活性に大きく影響することを見出し、基質に応じた触媒選択の重要性を示している。カゴ型ホウ素触媒を適切に選択し、幅広い糖基質の効率的な活性化を達成している。

第四章では、架橋型アルミニウム二核錯体を用いた、立体・位置選択的グリコシル化反応について述べている。従来の単核錯体と比較し、二核錯体は高い立体選択性でグリコシル化を触媒することを明らかにしている。分光測定から、二核錯体が糖受容体と糖供与体の両方と相互作用することを確認し、その特性を位置選択性制御に展開している。

第五章では、アトラン型14族アリル求核剤を設計し、 α -オキシケトンのジアステレオ選択的アリル化反応を検討している。トリアリール骨格を持つアリルアトランを合成し、非キレーション型の遷移状態を経たアンチ選択的アリル化を達成している。

以上のように、カゴ型構造を持つ典型元素錯体をルイス酸触媒またはアリル求核剤として利用し、高選択的な結合形成を実現している。本研究で得られた成果は、さらなる選択性制御を指向した有機典型元素化合物の開発に有用な知見を与えるものと期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。