



Title	Additive Effects of N-Heteroaromatics and Amines on Transesterification Catalyzed by a Tetranuclear Zinc Cluster
Author(s)	前川, 雄亮
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59093
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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

氏 名	まえ 川 雄 亮
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 4 9 0 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 23 年 9 月 20 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Additive Effects of N-Heteroaromatics and Amines on Transesterification Catalyzed by a Tetranuclear Zinc Cluster (亜鉛四核クラスター触媒を用いるエステル交換反応に対する含窒素複 素環及びアミンの添加効果)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 真島 和志 (副査) 教 授 戸部 義人 教 授 直田 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、亜鉛四核クラスター触媒、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ を用いるエステル交換反応に対する求核性含窒素複素環および脂肪酸アミンの添加剤効果の検討、ならびに β -保護アミノ酸エステルに対する本反応の応用に焦点を当て、エステル化合物の効率的な合成法の開発に関する研究を記述したものである。

申請者の研究室では亜鉛四核クラスター、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ がエステル交換反応に対して優れた触媒活性を有することを見いだしている。本反応は穏やかな条件下で進行し、また、求核性の高いアミノ基の共存下においても水酸基を選択的にアシル化する特異な化学選択性を有している。しかし、反応機構に対する知見が乏しい点、立体的に嵩高い基質に対して低活性である点やアミノ酸エステルなどの有用性の高いエステルに対する検討が不十分である点など改善の余地が残されていた。

申請者は本エステル交換反応の機構解明の検討として、速度論や質量分析を行った結果、より小さなクラスターからなる活性種とより大きなクラスターからなる静止状態との間に平衡が存在することを見出した。そこで、活性種を安定化するために種々の複素環を系中に添加した結果、DMAP (4-dimethylaminopyridine) のような求核含窒素複素環を加えた場合に反応が著しく加速されることを見出した。これにより、立体的に嵩高い基質のエステル交換反応を円滑に進行させることに成功した。さらに、水酸基選択的なアシル化を検討する過程で、アミノ基共存下での反応はより高活性であることを見出し、アミンの添加効果についても併せて検討したところ、脂肪酸アミンの添加も本反応を活性化することを見出した。また、本エステル交換反応をアミノ酸エステルエステルに対して応用したところ、広範囲の保護基、官能基共存性や立体の保持といった利点を有することを見出し、本エステル交換反応がアミノ酸エステル合成の有用な手法となることを示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機化合物の多くに含まれるエステル基を環境負荷の少ない方法により合成することは、有機合成化学の分野にお

ける重要な研究課題の一つである。前川君は、トリフルオロ酢酸配位子により架橋された酸素架橋型亜鉛四核クラスター、 $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ がエステル交換反応に対し優れた触媒となることに着目し、この反応の反応機構に関する研究を行った。その結果、3つの章にまとめられているように、求核性複素環化合物や脂肪酸アミンを亜鉛四核クラスターの添加剤として加えることにより、エステル交換反応の反応速度が大きく向上することを見出した。これらの研究は、反応機構の詳細な検討に基づいた研究に基づく成果である。

前川君の提出した学位論文は、本研究の背景を概観する第 1 章に続き、第2章では、複素環化合物の添加が本エステル交換に与える影響について、速度論及び溶液中の触媒種を質量分析により解析し、単核の亜鉛種では、触媒活性がないことを明らかにするとともに、4 核亜鉛クラスターが添加された複素環化合物と錯体を形成し、2 核亜鉛あるいは3 核亜鉛のクラスターが活性種として存在することを明らかにした。第3章において、アミンの添加によっても複素環化合物と同様に、エステル交換の活性が向上することを明らかにした。これらの成果を踏まえ、第4章では、亜鉛クラスターを触媒とするエステル交換反応の β -保護アミノ酸エステル合成への応用について研究を行い、種々の β -保護基及びアミノ酸側鎖官能基に対して広い共存性を有すること、特に、種々の一級・二級アルコールについて高い一般性を有することを見出した。これらの研究は、2 編の学術論文としてまとめられ、国際的な評価も得ており、博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認める。