OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Fine Tuning of Lewis Acidity and Catalytic Activity Using Indium or C,N-Chelated Organoaluminum Complexes
Author(s)	中尾, 秀一
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82261
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（中尾　秀一）	
論文題名	Studies on Fine Tuning of Lewis Acidity and Catalytic Activity Using Indium or *C,N*-Chelated Organoaluminum Complexes （インジウムおよび*C,N*-キレート型有機アルミニウム錯体を用いたルイス酸性と触媒活性の精密調整に関する研究）

論文内容の要旨

有機合成化学においてルイス酸は様々な官能基変換反応に利用される最も重要な触媒の一つである。高機能なルイス酸触媒の開発のために、ルイス酸点である中心金属の選択と配位子のデザインは、ルイス酸性や触媒活性の制御において重要である。しかしながら、中心金属の変更はルイス酸性を劇的に変え、触媒としての反応性を大きく変化させるため、類似の反応基質間や反応経路間の選択性制御には適さず、より精密なルイス酸性の調整が求められる。また配位子設計においても、金属中心の求電子性のみならず、ルイス塩基の配位による構造変化を考慮する必要があり、配位子の系統的な設計指針の確立は重要な課題である。本論文は、インジウムおよび*C,N*-キレート型有機アルミニウム錯体のルイス酸性と触媒活性の精密調整を報告したものである。

第1章ではルイス酸触媒を用いた電子不足アルケニルエーテルと有機ケイ素求核種のクロスカップリング反応を開発した。炭素－炭素結合を形成するクロスカップリング反応は有機合成において重要な反応形式である。本研究ではインジウム触媒存在下、電子不足アルケニルエーテルとケイ素求核種の立体選択的なカップリング反応が効率的に進行することを見出した。様々なアルケニルエーテルおよびケイ素求核種が本反応に適用可能であった。強ルイス酸である四塩化チタンや求核性の高いフッ化物アニオンによって活性化されたケイ素エノラート、リチウムエノラート、Reformatsky型の亜鉛エノラートといった典型的な反応系が本反応には適さなかったことから、インジウム塩の中程度のルイス酸性とケイ素求核種の中程度の求核性が重要であることが判明した。スペクトル的知見よりケイ素エノラート中間体が観察されたことから、本カップリング反応は付加－脱離型機構で進行することが示唆された。この反応により、立体選択的に1,5-dioxo-alk-2-ene生成物が得られた。さらにカップリング生成物を還元することで、生物活性天然物である*berkleasmins*の部分構造である1,5-dihydroxy-alk-2-ene骨格が二重結合の立体化学を保持して得られた。

第2章では安価で地殻中に豊富に存在するアルミニウムに着目し、炭素配位子によるルイス酸性および触媒活性の精密調整を試みた。ルイス酸として一般的に用いられる無機アルミニウム塩と同様に有機アルミニウム錯体もルイス酸性を有するが、その不安定性からルイス酸触媒としての利用は困難であった。本研究では分子内配位が期待できる位置にオキサゾリニル基を配し、その効果により安定化された有機アルミニウム錯体Pheox-AlおよびPhebox-Al錯体を合成した。これらは調整可能なルイス酸触媒として働くことを明らかにした。合成した錯体のX線結晶構造解析により、オキサゾリニル基のアルミニウムへの配位を確認した。さらに銀塩で処理することでアルミニウム上の配位子を交換できた。ルイス酸性評価の結果から、アルミニウム上のヘテロ原子配位子、オキサゾリニル基の数、炭素配位子上の置換基によってルイス酸性を調整できることを明らかにした。2種のアルデヒド間の競争的ヘテロDiels-Alder反応において、有機アルミニウム錯体Pheox-$AlCl_2$と一般的な無機アルミニウム塩である塩化アルミニウムとの間で基質選択性に逆転が見られた。

第3章ではPhebox-Al錯体のルイス酸―フォトレドックス協働触媒能を見出した。本研究では第2章で開発したPhebox-Al錯体が、可視光照射下においてアリールハライドの脱臭素水素化反応を促進することを明らかにした。無機アルミニウムルイス酸である過塩素酸アルミニウムが反応を促進しなかったことから、Phebox-Al錯体はルイス酸としてだけでなく、フォトレドックス触媒としても機能したといえる。ルイス塩基性配位部位を有する種々のアリールブロミドが本反応に適用可能であった。紫外可視吸収スペクトルおよびTD-DFT計算から、光照射によってPhebox配位子からアルミニウムに配位したアリールブロミドへの配位子間電荷移動が起こることが示唆された。さらにルイス酸－フォトレドックス協働触媒として機能することから、基質の酸化還元電位に依らない配位部位の有無や立体障害の差による基質認識を示した。

以上、本論文ではインジウムおよび*C,N*-キレート型アルミニウム触媒のルイス酸性と触媒活性の精密な調整に基づいた新規ルイス酸触媒反応およびルイス酸触媒の開発を行った。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　　中尾　秀一　　）		
論文審査担当者		（職）	氏　　名
	主 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	木田　敏之
	副 査	教授	藤塚　守
	副 査	教授	家　裕隆
	副 査	教授	伊東　忍
	副 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	菊地　和也
	副 査	教授	芝田　育也
	副 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	鳶巣　守
	副 査	教授	正岡　重行
	副 査	教授	松崎　典弥
	副 査	教授	三浦　雅博

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、ルイス酸性および触媒活性の精密調整に基づいたインジウムを用いた新規ルイス酸触媒反応および、新規ルイス酸触媒である *C,N*-キレート型有機アルミニウム錯体の開発について報告している。

第 1 章では電子不足アルケニルエーテルと有機ケイ素求核種のクロスカップリング反応がインジウム触媒によって効率的に進行することを見出している。四塩化チタンのような強ルイス酸やリチウムエノラートのような強い求核種では目的生成物がほとんど得られなかったことから、インジウム塩が有する中程度のルイス酸性とケイ素求核種の温和な求核性が反応進行の鍵であることを明らかにしている。本カップリング反応を活用し、生物活性天然物である *berkleasmins* の部分構造である 1,5-dihydroxy-alk-2-ene 骨格の立体選択的な構築にも成功している。

第 2 章では安価で地殻中に豊富に存在しているアルミニウムに着目し、炭素配位子によるルイス酸性および触媒活性の精密調整を試みている。オキサゾリニル基を分子内配位部位として持つ有機アルミニウム錯体 Pheox–Al および Phebox–Al 錯体を合成し、アルミニウム上のヘテロ原子配位子、オキサゾリニル基の数、芳香環上の置換基によってルイス酸性を緻密に調整できることを明らかにしている。さらに合成した有機アルミニウム錯体 Pheox–$AlCl_2$ を 2 種のアルデヒド間の競争的ヘテロ Diels–Alder 反応の触媒として用いると、従来のルイス酸触媒では見られない基質選択性が発現することを見出している。

第 3 章では第 2 章において報告している Phebox–Al 錯体が、可視光照射下においてアリールハライドの脱臭素水素化反応を促進することを見出している。紫外可視吸光スペクトルおよび TD-DFT 計算を行っており、光照射によって Phebox 配位子からアルミニウムに配位したアリールブロミドへの配位子間電荷移動が起こることを明らかにしている。Phebox–Al 錯体がルイス酸としてだけでなく、フォトレドックス触媒としても機能することを見出しており、基質の酸化還元電位に依らない配位部位の有無や立体障害の差による基質認識を達成している。

以上のように、本研究ではルイス酸性の精密調整に着目したルイス酸触媒反応、および新規ルイス酸触媒の開発を行っている。中心金属や配位子の修飾による触媒活性や基質選択性の制御、および配位子による機能付与を達成しており、学術的に意義深い研究である。本研究で得られた知見により、典型金属ルイス酸の触媒反応開発や配位子設計の発展が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。