



Title	Catalytic Activity of Lewis Acid Complexes Controlled by Coordination Environment around a Group 13/14 Element Center
Author(s)	田中, 大貴
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88013
rights	
Note	

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 (田 中 大 貴)

論文題名

Catalytic Activity of Lewis Acid Complexes Controlled by Coordination Environment around a Group 13/14 Element Center
(配位環境制御を基盤とした13/14族元素中心を有するルイス酸の合成と触媒的利用)

論文内容の要旨

ルイス酸は様々な官能基変換反応に利用される反応試剤であり、高効率なルイス酸触媒の開発は学術および産業において重要な課題である。金属塩と比較して有機配位子を有するルイス酸は、金属中心の電子的性質の調整のみならず、金属周囲の嵩高さや中心金属の配位数の制御、さらに非共有結合性相互作用を利用した反応場設計が可能であり、これまでに目的に応じた様々なルイス酸触媒が合成されてきた。こうした中、ホウ素に対して三座のトリフェノキシ配位子によるカゴ型の構造規制を施すことで、ホウ素のルイス酸性を中程度に調節しルイス酸触媒として機能するだけでなく、ルイス酸点周囲への置換基の集約により特異な反応場を構築できることが明らかとなっている。本研究ではカゴ型の構造規制による13/14族元素の反応場の設計およびルイス酸触媒能の評価を行った。

第一章 分散力による芳香族アルデヒドの選択的活性化：分子認識におけるカゴ型ホウ素錯体の π ポケットの立体・電子的影響

基質選択的な反応の中で、同じ官能基を有する炭素骨格間の認識は金属触媒との相互作用の差が生じにくいため未だ困難な課題となっている。こうした背景の中、カゴ型に構造規制されたホウ素錯体のホウ素周囲へ芳香環を導入することにより芳香族基質を認識する反応場（ π ポケット）が構築されることが明らかとなっている。本研究ではこの芳香族基質選択性発現の詳細な機構解明を行った。種々検討の結果、 π ポケットの電子状態が選択性発現に重要であることが示唆された。反応速度実験および理論計算から、錯体が基質と相互作用する段階における π ポケットと芳香族基質間に働く分散力が選択性発現の鍵であることを明らかにした。

第二章 カゴ型アルミニウムアリーロキシドの合成：4配位から5配位への柔軟な配位数変化による立体選択的グリコシル化反応への高効率なルイス酸触媒としての利用

フェノキシアルミニウムは修飾の容易さから高機能な当量反応試剤が多く開発されてきた。しかしながらアルミニウムの高いルイス酸性は多核化を誘発し、単核フェノキシアルミニウムを用いた触媒反応系構築は積年の課題であった。本研究では嵩高いトリフェノキシ配位子と、添加剤としてピリジンを用いることで単核のカゴ型アルミニウム錯体の合成を達成した。得られた錯体を種々ルイス酸反応に用いると、アルミニウム錯体が高配位状態をとり得ることが示唆された。さらにグリコシル化反応においてカゴ型アルミニウム錯体は β 二糖を選択的に与えた。ホウ素錯体が α 二糖を選択的に与えたことからアルミニウムの特異性が明らかとなった。 ^{27}Al NMRによる系中観察の結果、アルミニウム錯体が高配位状態にて糖受容体を活性化することで高 β 選択的に反応を触媒することを見出した。

第三章 シリル/ゲルミル/スタニルカチオン中心を有するアトラン型ハード・ソフトなルイス超酸の合成と触媒的利用

汎用性の高いルイス酸として、近年高周期14族元素を用いたハード性・ソフト性を兼ね備えるルイス超酸(LSA)が注目されている。本研究ではアトラン骨格により熱力学的、速度論的に安定化されたシリル/ゲルミル/スタニルカチオンを合成した。理論計算からアトラン型14族カチオン種はハードかつソフトなルイス超酸性を有することが見積もられた。またアトラン型14族カチオン種はハードな基質、ソフトな基質を用いた様々な触媒反応に利用可能であった。さらにアセタールとアルデヒドの競争反応において、アトラン型14族カチオン種を用いた場合、溶媒の変更により基質選択性が大きく逆転することを見出した。アトラン骨格において正電荷が14族中心に局在化する性質により高選択性でのスイッチングを達成した。

以上、本博士論文では三座のトリフェノキシ配位子を用いたカゴ型の13族元素がルイス酸触媒として機能するだけでなく、適切な反応場を設計することで高い基質選択性また立体選択性を示すことを明らかにした。またカゴ型の構造規制は高周期14族カチオン種にも適用可能であり、高い反応性を有する14族カチオン種の安定化およびルイス酸触媒としての利用を達成した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (田 中 大 貴)			
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	鷹巣 守
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	芝田 育也

論文審査の結果の要旨

本研究で学位申請者はカゴ型の構造規制による13/14族元素の反応場の設計およびルイス酸触媒能の評価を行っている。

第一章では分散力による芳香族アルデヒドの選択的活性化について、分子認識におけるカゴ型ホウ素錯体の π ポケットの立体・電子的影響の評価を行っている。種々検討の結果、 π ポケットの電子状態が選択性発現に重要であることを示している。反応速度実験および理論計算から、錯体が基質と相互作用する段階における π ポケットと芳香族基質間に働く分散力が選択性発現の鍵であることを明らかにしている。

第二章ではカゴ型アルミニウムアリーロキシドの合成および4配位から5配位への柔軟な配位数変化による立体選択的グリコシル化反応への高効率なルイス酸触媒としての利用について述べている。嵩高いトリフェノキシ配位子と、添加剤としてピリジンを用いることで、従来困難であった単核のカゴ型アルミニウム錯体の合成を達成している。得られた錯体を種々ルイス酸反応に用いることで、アルミニウム錯体が高配位状態をとり得ることを示している。さらにグリコシル化反応においてカゴ型アルミニウム錯体は β 二糖を選択的に与えることを明らかとしている。²⁷Al NMRによる系中観察の結果、アルミニウム錯体が高配位状態にて糖受容体を活性化することで高 β 選択的に反応を触媒することを見出している。

第三章ではアトラン骨格により熱力学的、速度論的に安定化されたアトラン型シリル/ゲルミル/スタニルカチオンを合成している。理論計算によってアトラン型14族カチオン種はハードかつソフトなルイス超酸性を有することを明らかにしている。またアトラン型14族カチオン種はハードな基質、ソフトな基質を用いた様々な触媒反応に利用可能である、アセタールとアルデヒドの競争反応において、アトラン型14族カチオン種を用いた場合、溶媒の変更により基質選択性が大きく逆転することを見出している。アトラン骨格において正電荷が14族中心に局在化する性質を利用することにより高選択性でのスイッチングを達成している。

以上のように、三座のトリフェノキシ配位子を用いたカゴ型の13族元素がルイス酸触媒として機能するだけでなく、適切な反応場を設計することで高い基質選択性また立体選択性を示すことを明らかにしている。またカゴ型の構造規制を高周期14族カチオン種にも適用し、高い反応性を有する14族カチオン種の安定化およびルイス酸触媒としての利用を達成している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。