

京都大学	博士 (工 学)	氏名	富藤 玲
論文題目	<b>Studies on Design of 3d Transition Metal Lewis Acid Catalysts for Efficient Activation of Aldehydes and Imines</b> (アルデヒド及びイミンの高活性化を志向した 3d 遷移金属ルイス酸触媒の設計に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、反応機構解析に基づく3d遷移金属ルイス酸の設計と、開発したルイス酸触媒による新規触媒反応開発に関する結果をまとめたものである。酸触媒を用いた変換反応は有機合成化学において最も基本的かつ重要な反応の一つである。実際、これまでも数多くのルイス酸触媒反応が達成されてきた一方で、「活性の高さ」と「選択性」の両立はルイス酸触媒化学における潜在的な課題として挙げられる。具体的には、基質を強く活性化する酸触媒は、共存する他の官能基や生成物への配位による失活がしばしば問題となり、選択的に官能基・基質を選択的に活性化することが難しい。一方、選択性を向上させるために用いられる配位子はその配位によって活性中心金属のルイス酸性を低下させる。そこで著者は特に3d遷移金属ルイス酸触媒の活性化機構を精査し、その詳細を明らかにすることで合理的な酸触媒の設計を行い、上記問題の解決に取り組んだ。本論文は、新規高活性ルイス酸触媒の設計と反応開発についてまとめられたものであり、序論及び得られた成果5章からなっている。</p> <p>まず序論において、従来のルイス酸触媒反応における問題点・課題を述べ、それらの解決を志向した触媒設計に関する歴史的背景が論じている。さらに、著者が本研究の着想に至った経緯が述べられたのち、研究成果が要約されている。</p> <p>第1章ではカチオン性コバルトポルフィリン錯体を用いたアルデヒドのアリル化反応に関して述べられている。コバルトポルフィリン錯体の高い触媒活性の理由を考察し、赤外分光法(IR)によって高いルイス酸性を有していること、さらにX線吸収分光法によって他の官能基や生成物存在下においても基質選択的な活性化が可能であることを示している。また、密度汎関数法(DFT)計算を用いた様々な解析により、ポルフィリン配位子の高高さと同直性が反応促進に効果的に働いていることを明らかにしている。</p> <p>第2章は、塩化鉄(III)ルイス酸に関する活性化機構解析を行い、塩化鉄触媒による非活性型基質を用いるアザディールスアルダー反応を達成している。X線吸収分光法およびDFT計算により、鉄(III)ルイス酸の高い活性が「不均化」によって生じるイオン性化学種 (<math>[\text{FeCl}_2]^+[\text{FeCl}_4]^-</math>) の発生を鍵としていることを新たに見いだした。鉄(III)ルイス酸は最も古典的なルイス酸触媒の一つであるがこのような不均化を報告した例はなく、鉄(III)ルイス酸の新たな特徴を明らかにし、今後の発展を示す結果である。</p> <p>第3章は、第2章で得られた鉄(III)の不均化に着目し、臭化鉄(III)触媒によるアルケンの[2+2+2]反応を報告している。本反応においては、臭化鉄(III)の不均化によって生じるカチオン種(<math>\text{FeBr}_2^+</math>)が基質を強く活性化し、アルケンの付加を促進すると同時に、アニオン種(<math>\text{FeBr}_4^-</math>)が生じるカチオン中間体を安定化することで、副反応を抑制しながら目的の反応を効率的に進行している。これら臭化鉄(III)を利用した反応設計は、実際にDFT計</p>			

算によってその妥当性を考察することで、イオンペア型触媒が協働的に反応を促進していることを示した。

続く第4章及び第5章では、鉄(III)ルイス酸の不均化をキラル酸触媒への利用に展開している。具体的には鉄(III)とキラルリン酸を用いることで、系中で同一触媒内に異なる二つの酸性部位を有する高活性キラル酸触媒の開発を行っている。一般に、不斉環境の導入は不斉配位子が用いられるため、キラル酸触媒においては活性の低下がしばしば問題となる。一方で著者が新たに開発したキラル酸触媒は、ルイス酸部位とブレンステッド酸部位2つの酸性部位が基質にそれぞれ配位・活性化することができ、不斉環境を導入しながらも高い活性を有しており、以下の成果を得ている。

第4章では臭化鉄(III)とキラルリン酸を用いることで、非活性型基質を用いるイミンとジエンの不斉アザディールスアルダー反応を達成しており、様々な官能基存在下においてもイミン選択的な活性化を実現している。さらにDFT計算によって二つの異なる酸性部位が協働的に基質であるイミンを活性化していることや、遷移状態における相互作用、反応機構経路の解析結果に関して述べられている。

第5章では塩化鉄(III)とキラルリン酸を用いることで、非活性型基質を用いるアルデヒドとジエンの不斉オキサディールスアルダー反応を達成している。DFT計算によって反応機構を詳細に明らかにし、アルデヒドの二つの非共有電子対に対して触媒の二つの酸性部位が配位・活性化していることを見いだしている。また、反応過程において、触媒のブレンステッド酸部位のlabileな性質が存在していることも示している。

以上のように本論文では、3d遷移金属ルイス酸触媒の活性化機構に着目することで新たな触媒系の設計を可能としており、従来のルイス酸化学の課題であった「活性の高さ」と「選択性」を両立する反応系を見いだしている。ルイス酸化学において活性化機構に着目して触媒設計を行っている例は少なく、本論文で述べられている手法がルイス酸の設計において有効な手段であることが示されている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、3d 遷移金属ルイス酸触媒の活性化機構に着目することで、「活性の高さ」と「選択性」を両立する触媒系の開発に関する研究成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. カチオン性コバルトポルフィリン錯体によるアルデヒドのアリル化反応を達成した。本反応においては、コバルトポルフィリン錯体の高いルイス酸性に加え、配位子との立体反発によって生成物の解離が促進されていることが分光学的解析や DFT 計算などにより示された。
2. 古典的なルイス酸である鉄(III)ルイス酸に関して、不均化という性質がルイス酸触媒反応において重要であることを明らかにした。
3. 鉄(III)の不均化による高活性化学種の形成を利用することで、塩化鉄(III)触媒による非活性型基質を用いるアザディールスアルダー反応及び、臭化鉄(III)触媒によるアルケンの分子間[2+2+2]反応を開発した。
4. 鉄(III)の不均化による活性種の発生に着目し、新規高活性キラル酸触媒の開発を行った。開発したキラル酸触媒は同一触媒内にルイス酸部位とブレンステッド酸部位の異なる二つの酸性部位を有しており、不斉環境を導入しながらも高い活性を示す酸触媒として利用できる。実際に本触媒系を用いることで、非活性型基質を用いる不斉アザディールスアルダー反応及び不斉オキサディールスアルダー反応を達成した。
5. 酸触媒の設計において活性化機構の解明が触媒系・反応系において有用であり、ルイス酸触媒の設計における新たな方法論を示した。

本論文は、3d遷移金属ルイス酸の活性化機構に着目した合理的なルイス酸触媒の設計により、新規触媒反応開発を行った研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、(令和3年3月23日までの間)当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 令和2年6月23日以降