

博士論文審査報告書

氏名	Song Kuifeng (ソウ キュイフエイ)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	論博理第 20 号
学位授与報告番号	乙第 57 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条 2 項該当
論文題目	Full identification of Reaction Pathway in Temperature Independent Selectivity Development of new chiral dirhodium(II) carboxylate catalysts for diazo decomposition and synthesis of ligands for oxygen-caged cobalt complexes

「反応温度非依存選択性の由来・ジアゾ分解反応に用いる新しいカルボン酸配位子を持つジロジウム(II)触媒の開発と、oxygen-caged コバルト錯体の配位子合成」

論文審査委員

(主査) 教授 杉村 高志

(副査) 教授 田島 裕之

(副査) 教授 阿部 正明

(副査) 教授 山田 順一

(副査) 教授 野村 琴広

(首都大学東京理工学研究科)

1. 論文内容の要旨

複数のエステル基が置換した芳香族化合物を一重項増感剤とする触媒的不斉光反応によるシクロオクテンの *E/Z* 異性化反応の開発を行った。特に(*Z*)-シクロオクテンの異性化は、キラルな(*E*)-シクロオクテン(*trans* 体)を与え、その立体制御は広く興味を持たれている。これまで、申請者の所属研究室では、キラル 2,4-ペンタンジオールで架橋されたシクロオクテンビニルエーテルを用いて光反応による立体選択的異性化反応が行われてきたが、今回申請者はシクロオクテンアリアルエーテルに変更し、立体選択性を改善することを試みた。その結果、(2*R*,4*R*)-2,4-ペンタンジオール (ラセミ型) で架橋された基質を用い 25°C で反応を行うと *E/Z* = 0.80 で(*E*)-シクロオクテンのジアステレオ過剰率 20% *de* の生成物を与えた。一方(2*S*,4*R*)-2,4-ペンタンジオール (メソ型) で架橋された基質を用いた場合には、*E/Z* = 0.84 で (ラセミ型) より高い値を与えたものの(*E*)-シクロオクテンのジアステレオ過剰率は低い結果となった。また、これらシクロオクテンアリアルエーテルのエポキシ化や、分子内シクロプロパン化についても検討を行ったが、いずれも過去に用いられたシクロオクテンビニルエーテルの場合よりも低い立体選択性を与えた。この選択性が低い理由に関して申請者は、ペンタンジオール架橋の立体制御能が低いのではなく、反応剤側の立体配座の多様性が原因であると結論付け、学術雑誌への発表を行っている(Tetrahedron:Asymmetry DOI: 10.1016/j.tetasy.2017.01.007)。

申請者の所属研究室では以前、-60°C から 400°C までの様々な温度条件下での、ペンタンジオール架橋されたアルケンとケテンの分子内[2+2]環化付加が調査された。その結果として、ペンタン溶液中、光分解によりジアゾエステルからケテンが発生された場合、90-98%

de で環化付加反応が進行し、250°C以上の気相中での熱分解でも、同じ環化付加生成物を与え、その速度論的生成物のジアステレオ選択性は光分解の場合と同程度であることが報告されている。この温度に依存しない立体選択性はおそらくエントロピー項により制御されていると考えられる。申請者は2,4-ペンタンジオールと類似構造の一連の架橋をデザインし、その分子内[2+2]環化付加における温度に依存しない立体選択性を調査した。そして、この反応におけるマイナー過程における立体発現機構の解明を試みた。現在まで種々の2,4-ペンタンジオール類似体で架橋された基質の合成は完了している。しかし光照射による反応を試みたが、目的の分子内[2+2]環化付加生成物は確認できなかった。おそらくペンタン溶媒中に微量に含まれる水又はアルコールが、この失敗の原因であると考えられる。尚、この反応機構の解明に関しては引き続き継続中である。

ジロジウム(II)錯体は、ジアゾ化合物の分解において最も効果的で汎用性の高い触媒である。様々なカルボン酸又はアミドが配位子として、反応性や、選択性の制御のために用いられている。アミド錯体には、置換基によって *cis/trans* の異性体が存在し、その異性体比が触媒設計における問題点になりえる。また、錯体には非対称性の問題も存在する。申請者はジロジウム(II)錯体の配位子として用いるキラル芳香族カルボン酸の設計を行った。芳香族カルボン酸を配位子として用いることにより非対称化の問題は解決され、またパラ位の置換基により反応性の制御が可能である。申請者は実際に設計した芳香族カルボン酸のラセミ体の合成には成功したが、光学分割することが出来なかった。現在も新しいジロジウム(II)錯体の合成及び、光学分割について検討中である。

チトクローム c オキシダーゼ(CcO)は、細胞呼吸鎖に含まれる末端錯体であり、プロトンポンプと対になり、分子状酸素(O₂)を水に還元する。しかし、酸素の無い状態で O₂ 還元メカニズムを解明することは非常に困難である。

(μ -peroxo)(μ -hydroxo)bis[bis(bipyridyl)cobalt(III)]錯体は[(μ -O₂)(μ -OH)(Co(bpy)₂)₂]³⁺と略され、bpy(2,2'-bipyridyl)を導入することにより得られるが、これは光化学的手法による酸素の供給源となるため。この錯体の出現によって、O₂ を含む生物学的反応を研究するための新規法が生み出された。申請者は bipyridyl の置換基効果を調査することにより、酸素供給源としての能力の改善を試みた。その結果、配位子として bpy の代わりに 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl を用いた場合に錯体を得られ、X-線結晶構造解析により構造決定を行った。

2. 論文審査結果

申請者は、ペンタンジオールで架橋されたシクロオクテンアリルエーテルの光異性化反応及び、エポキシ化、シクロプロパン化による立体選択性を調査することにより、以前用いられたシクロオクテンビニルエーテルの場合とは異なり低い選択性を示すことを見出し、その理由としてペンタンジオール架橋の立体制御能が低いのではなく、反応剤側の立体配座の多様性が原因であると結論付け、学術雑誌への発表を行った。

また、新しいジロジウム(II)錯体の開発においては、新しいキラル芳香族カルボン酸を設計し、ラセミ体の合成までは達成している。新しい Caged O₂ としての Co 錯体の開発においても、一例合成に成功し構造決定も行っており、これらは今後の研究の発展が期待できる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものとして認める。

また、平成 29 年 1 月 26 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。