

論文審査の結果の要旨

氏名 安川 知宏

不斉炭素-炭素結合生成反応は分子骨格を形成する最も重要な反応の一つであり、非常に多くの研究がなされてきたにも関わらず、これらの反応の工業プロセスへの応用例はごく限られている。工業においては、容易に生成物から分離ができ、回収・再使用可能である不均一系触媒が一般に好まれている。しかし、従来の固定化金属錯体触媒などの不均一系触媒は、対応する均一錯体触媒に比べ活性が劣るといった問題点があった。そこで、本論文は、真に高活性かつ高寿命である不斉触媒を開発すべく金属ナノ粒子触媒に着目し、従来の触媒系を凌駕する実用的な不均一系キラルナノ粒子触媒の開発を行った結果について、3章に渡って述べたものである。

第一章では、キラル Rh ナノ粒子触媒の開発を行っている。ロジウム錯体触媒によるアリールボロン酸類の電子不足二重結合類への不斉 1,4-付加反応は、最も有用な不斉炭素-炭素結合生成反応の一つである。基礎的な研究から工業的応用まで広く研究がなされている反応であるにも関わらず、高価なロジウムを用いること、ロジウムの製品への混入の問題を考慮すると、より効果的な不均一系触媒の開発が望まれている。本論文では、所属する研究室で開発された金属ナノ粒子を担持する手法 (PI 法) を用いて、固定化ロジウムナノ粒子触媒 (PI/CB Rh) を調製し、フェニルボロン酸のエノンへの不斉 1,4-付加反応における活性の確認を行っている。その結果、キラルジエン配位子を用いることで、高い活性と高い選択性が得られ、金属漏出も抑えられることを明らかにしている。さらに本触媒は、ろ過によって容易に回収可能であり、活性とエナンチオ選択性を損なうことなく複数回の再使用が可能であることを明らかにしている。

第二章では、キラルエステル類の合成を行っている。キラルエステル類は、エステル基が容易に様々な官能基へ変換可能であることから、最も有用な反応中間体の一つである。β位にキラル中心を有するエステル類は、アリールボロン酸類のα,β-不飽和エステルへの不斉 1,4-付加反応により合成可能であり、実際、いくつかの研究グループによって合成例が報告されている。しかし、これらの例では回収が難しい均一系触媒をやや多量必要とし、また高いエナンチオ選択性を達成すべく嵩高いエステル基を用いなければならないという制限があ

った。本論文ではこの問題を解決すべく、二級アミドを新たに設計、合成し、これを用いると広範な基質に対して高い収率と非常に高いエナンチオ選択性をもってキラルエステル類が得られることを明らかにしている。本論文では、このような良好な結果を与えた理由として、ジエンのアミド基上のプロトンがブレステッド酸点として働き、不飽和エステルとの間に水素結合を生成し、活性化しているのではないかと推定している。すなわち、ジエンが複数の活性点を有する二機能性配位子として振る舞っているのではないかと推定している。二つの機能として、1) ナノ粒子表面に配位することで触媒活性種を生成する機能、2) 基質と相互作用する事により触媒活性中心へ基質を近づけ、分子内反応の様な形式により反応を加速する機能が挙げられる。触媒と配位子の用いる量も、それぞれ 0.25-0.5mol%、0.05-0.1 mol%と低減化することにも成功している。この二機能性キラル配位子により修飾された Rh/Ag ナノ粒子触媒を用い、エステル基の嵩高さによらず高い収率と非常に高い選択性を達成し、また、脂肪族の基質、複素環を有する基質、不飽和ラクトン類、不飽和ケトン類を含む広い基質一般性も確認している。さらに、生物学的に重要な化合物の中間体合成にも適用可能であること、不飽和ケトン、エステル類のみならず、ニトロオレフィン類から同じく合成的価値の高いキラルニトロ化合物類へ、高い収率と選択性を持って誘導可能であることも示している。さらに、グラムスケールにおける触媒の回収・再使用を検討し、収率と選択性を損なうことなく複数回の使用が可能であることを示している。

第三章では、容易に入手可能かつリサイクル可能なバイオマス由来の素材であるセルロースを担体として用い、セルロース上にロジウムナノ粒子が担持可能であることを見出している。本触媒においては、銀を添加することなくともロジウムナノ粒子は担体上に高分散し、二機能性配位子ジエン存在下、アリールボロン酸類の不飽和カルボニル化合物に対する不斉 1,4-付加反応に対し、高活性を示し、広い基質一般性を達成できることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、キラルジエンで修飾されたロジウムナノ粒子触媒が、効率的かつ強固な不斉触媒であることを見出し、キラルナノ粒子の実用的な不斉触媒としての高い発展性を示している。さらに、二機能性キラルナノ粒子触媒により、活性及び回収・再使用性の観点から、従来の均一系錯体触媒を凌駕する不均一系触媒系の構築を達成している。よって本論文は、博士(理学)の学位に十分値するものと判定された。