

Title	Highly Stereo-Controlled Pinacol Coupling Reaction of Benzaldehyde Derivatives by Use of Vanadium Catalytic System
Author(s)	波多野, 豊平
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3169368">https://doi.org/10.11501/3169368</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	波多野 豊 平		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 15405 号		
学位授与年月日	平成12年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻		
学位論文名	Highly Stereo-Controlled Pinacol Coupling Reaction of Benzaldehyde Derivatives by Use of Vanadium Catalytic System (バナジウム触媒系を用いたベンズアルデヒド誘導体の立体選択的ピナコールカップリング反応)		
論文審査委員	(主査) 教授 平尾 俊一		
	(副査)		
	教授 足立 吟也	教授 城田 靖彦	教授 甲斐 泰
	教授 大島 巧	教授 野島 正朋	教授 小松 満男
	教授 田川 精一	教授 新原 皓一	

### 論文内容の要旨

本論文は、前周期遷移金属触媒とくにバナジウム触媒を用いたアルデヒド誘導体の高ジアステレオ選択的ピナコールカップリング反応に関するものであり、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、バナジウム触媒、クロロシラン、還元金属、溶媒などがベンズアルデヒドのピナコールカップリング反応に与える影響を詳細に調べている。その結果 cat.  $\text{VOCl}_3/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Al}$  からなる触媒系がベンズアルデヒド類の高ジアステレオ選択的ピナコールカップリング反応に有用であることを明らかにしている。

第二章のアルジミンの還元的カップリング反応において、 $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$  をバナジウム触媒として用いることで、高立体選択的なカップリング反応を開発している。ジアステレオ選択性に関しては、これまでの立体選択性とは異なった meso 選択性を示すことを明らかにしている。さらに、イミダゾールなどの添加物を系に加えることで、反応が促進されることを見出している。

第三章において、本触媒系を用いて、第一級アルデヒドのカップリング反応を検討したところ、シリル化剤を変えることで立体選択性に向上が見られている。また、チタン触媒を用いることで1、3-ジオキソラン生成物が収率良く得られ、触媒系の選択性によりカップリング生成物を選択的に合成できることを見出している。さらに、不斉配位子を用いた不斉触媒反応において、パリン誘導体から成る不斉配位子を用いることでエナンチオ選択性が誘起できる可能性を明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、新しく見出した高ジアステレオ選択的還元的カップリング反応について総合的に概論している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、前周期遷移金属触媒とくにバナジウム触媒を用いたアルデヒド誘導体の高ジアステレオ選択的ピナコールカップリング反応の開発を目的としたものであり、芳香族アルデヒド、芳香族アルジミン、脂肪族第二級アルデヒドにおいて高い立体選択性の発現に成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 芳香族アルデヒドを基質としたピナコールカップリング反応において、バナジウムなどの前周期遷移金属化合物、クロロシラン、共還元剤からなる触媒系を用いることで、ピナコールカップリング反応が触媒的に進行することを明らかにしている。
- (2) 種々のバナジウム化合物、クロロシラン、および、共還元剤が本反応系に及ぼす影響を詳細に検討し、還元剤として Al、また、一般に酸化剤として用いられている  $\text{VOCl}_3$  を触媒として用いた場合、高い立体選択性が得られることを明らかにしている。
- (3) 芳香族アルジミンを基質としたピナコール型カップリング反応において、バナジウム触媒／クロロシラン／亜鉛からなる触媒系を用いた場合に、反応が触媒的に進行することを明らかにしている。
- (4) 本反応系において種々の反応条件を検討した結果、溶媒として DMF などの極性溶媒を用いた場合に、芳香族アルデヒドの場合と異なり、meso 選択性が示されることを明らかにしている。また、バナジウム触媒としては、Cp 環などで置換されたバナジウム触媒を用いた場合に、高い meso 選択性を示すことを明らかにしている。
- (5) 本触媒系の共還元剤として Al を用いた場合、イミダゾールなどの添加剤を加えることで、反応が速やかに進行することを明らかにしている。
- (6) 一般に困難とされている脂肪族アルデヒドのピナコールカップリング反応が詳細に検討されており、チタン触媒を用いることで、1, 3-ジオキサランが高い選択性で得られることを明らかにしている。
- (7) アルデヒドを基質とした不斉ピナコールカップリング反応において、光学活性な Schiff 塩基を配位子として用いることで、10%程度のエナンチオ過剰率が得られることを明らかにしている。

以上のように、本論文では、前周期遷移金属触媒とくにバナジウム触媒を用いたアルデヒド誘導体の高ジアステレオ選択的ピナコールカップリング反応を詳細に検討しており、前周期遷移金属触媒／クロロシラン／共還元剤からなる触媒系を用いることで、高い立体選択性を発現させている。さらに、芳香族アルデヒドにおいて高い *dl* 選択性を、芳香族アルジミンにおいて高い meso 選択性を示し、互いに相補的な系の構築が可能であることを明らかにしている。これらの結果は、これまで難しいとされてきた前周期遷移金属の還元を可能にした系であり、さらに高い立体選択性の発現が得られる数少ない例である。また、合成化学のための基礎研究において重要な知見を与えるものであると考えられる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。