

Title	Cross-Pinacol Coupling Reaction Catalyzed by Dinuclear Complexes
Author(s)	宮坂, 彰浩
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34416
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (宮坂 彰浩)

論文題名

Cross-Pinacol Coupling Reaction Catalyzed by Dinuclear Complexes
(二核金属錯体による触媒的クロスピナコールカップリング反応)

論文内容の要旨

1,2-ジオールは、糖をはじめとする天然物や医薬品などに含まれる、有機合成化学的に重要な基本骨格である。1,2-ジオールを形成する代表的な手法として、オレフィンのオスmium触媒による酸化反応やエポキシドの開環反応があるが、毒性の高いオスmiumやコバルトの使用、再酸化のために必要な大量の金属塩の排出が、しばしば課題としてあげられる。1,2-ジオールを形成する手法として、カルボニル化合物のピナコールカップリング反応がある。この反応は、低原子価金属を用いることでカルボニルの官能基変換と同時に還元的にカップリングさせることができ、バナジウムやチタンなどの低毒性の金属により1,2-ジオールを与える有用な反応である。

当研究室ではこれまでに、バナジウム試薬と共還元剤金属を組み合わせたピナコールカップリングの研究を行ってきた。1996年にはこれまで化学量論量必要であった遷移金属試薬を、初めて触媒化している。さらに条件の最適化をすることで、触媒的かつジアステレオ選択的なピナコールカップリング反応を開発した。一方で、ピナコールカップリングは同一の官能基による反応であるため、その合成化学的な有用性は明らかであるのにも関わらず、分子間でのクロスカップリング反応が困難であることが知られている。これまで、クロスピナコールカップリング反応の報告は少なく、基質の汎用性の制限、反応の触媒化など多くの課題が残されてきた。

以上のような背景を踏まえ、本研究ではクロスピナコールカップリング反応のための触媒開発を目的とした。金属触媒としては、二つの金属を剛直なスカフォールドを用い反応に適した位置に固定し、それぞれの近傍に二つの異なる置換基を配置した二核金属錯体を設計した。基質と金属の近傍に位置する置換基との相互作用(立体反発、 π - π 相互作用や疎水性相互作用など)、金属と基質との親和性(金属の反応性の違いに基づく、基質の選択的活性化)を利用し、それぞれの金属が異なるカルボニル化合物を分子レベルで認識できれば、クロスカップリング反応が優先的に進行するのではないかと考えた。

本論文は、以下に示す三つの章から構成されている。

第一章では、二核ビスビフェノール配位子の設計と、チタン種を導入した二核錯体を用いた段階的な二つの芳香族アルデヒドのクロスピナコールカップリング反応について述べる。

第二章では、二核ジヘミサレン錯体の設計と、非対称二核バナジウムヘミサレン錯体による二つの芳香族アルデヒドの触媒的クロスピナコールカップリング反応について述べる。

第三章では、ヘテロ二核ヘミサレン錯体の合成と、脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドとの触媒的クロスピナコールカップリング反応について述べる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (宮 坂 彰 浩)			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教授	平尾 俊一
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	安藤 陽一
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	古澤 孝弘
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>本論文は、クロスピナコールカップリング反応のための触媒開発を目的としたものである。得られた知見を総括すると以下ようになる。</p> <p>1) クロスピナコールカップリング反応のための非対称二核ビスピフェノール配位子の設計を行い、合成した配位子にチタン種を導入した二核錯体を用い、二つの異なる芳香族アルデヒドのクロスピナコールカップリングの開発に取り組んでいる。本反応によって、通常の単核種を用いる条件に比べ、より選択的にクロスカップリング反応が進行することを明らかにしている。</p> <p>2) 二核ヘミサレン触媒の設計を行い、合成した非対称二核バナジウム錯体を用い、二つの異なる芳香族アルデヒドの触媒的クロスピナコールカップリングを検討している。本研究によって、段階的な錯形成プロセスを利用することで、様々な置換基を有する二核金属錯体の合成が可能であり、置換基による金属周辺環境の違いにより、ピナコールカップリング反応のクロス選択性に変化が現れることを明らかにしている。</p> <p>3) チタン-バナジウムタイプのヘテロ二核ヘミサレン錯体の合成を行い、μ-オキソ錯体が生成することを明らかにしている。さらに、本研究により設計された異種二核金属錯体が、種々の脂肪族および芳香族アルデヒドの触媒的クロスピナコールカップリングに有効であることを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文はクロスピナコールカップリング反応のための触媒開発に関する研究であり、二核金属錯体の設計、合成、カップリング反応への効果などの新規な知見が得られており、クロスピナコールカップリング反応、および二核金属触媒、さらに有機合成化学の方法論の発展に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			