The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Novel Double Activation Catalysis Using a Chiral Dinuclear Vanadium(IV) Complex
Author(s)	染井, 秀徳
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44050
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名	染井秀徳（そめい ひでのり）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　17529　号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Development of Novel Double Activation Catalysis Using a Chiral Dinuclear Vanadium(IV) Complex （二重活性化機構を有する新規二核バナジウム触媒の開発）
論文審査委員	（主査） 教　授　笹井　宏明 （副査） 教　授　中筋　一弘　　助教授　山髙　　博

論文内容の要旨

当研究室で開発した異なる二種の金属を構成要素とする複合金属錯体は、触媒的不斉反応において、適度な酸性と塩基性を有し、求核種、求電子種等の個々に対する二重活性化により反応を促進する。本論文では、不斉ホモカップリング反応に着目し、同じ種類の二分子の基質に対する二重活性化機構を取り入れた光学活性バナジウム二核錯体をデザインして合成した。

R 体のジホルミルビナフトールと L-*tert*-ロイシンから導かれるジイミン体に対し二当量の酸化硫酸バナジウム（$VOSO_4$）を添加することにより新規な(*R,S*)-バナジウム二核錯体を得た。同様に、ジアステレオマーとなる(*S,S*)-二核錯体を調製した。両錯体を用い、2-ナフトールのカップリング反応を行ったところ、(*R,S*)-錯体を用いた場合、収率64%、光学収率78%ee でカップリング体が得られたのに対し、(*S,S*)-錯体はほとんど活性を示さなかった。

(*R,S*)-錯体を触媒とする2-ナフトールのカップリング反応において、錯体の濃度効果を検討したところ、錯体の濃度が低いほどカップリング体のエナンチオ選択性が上がった。錯体の低濃度条件では、(*R,S*)-錯体一分子による2-ナフトールの分子内カップリング反応が主に進行していることが予想された。一方、錯体の濃度が高い場合には反応性は増加するものの、カップリング体のエナンチオ選択性は低下した。基質に対して化学量論量の錯体を用いた際に反応性も低下したことから、錯体の濃度が高い場合には、反応活性種どうしの分子間反応が進行することが示唆された。これらの実験結果から、(*R,S*)-錯体は二分子の2-ナフトールを同時に活性化する機構を有し、錯体に対し大量の基質が存在する場合に触媒が有効に働くことが分かった。

二重活性化機構を更に明確にするため、(*R,S*)-錯体と類似の構造を有する単核錯体を合成し、2-ナフトールのカップリングにおける反応速度を詳細に比較した。カップリング反応は2-ナフトールに対して二次の反応として解析でき、20℃での(*R,S*)-錯体の反応速度は、単核錯体の約48倍であった。(*R,S*)-錯体を用いた場合、反応初期から高いエナンチオ選択性を示し、(*R,S*)-錯体の持つ二重活性化機構は触媒活性と選択性の両方に有効であることが明らかとなった。

また、軸不斉を持たないビフェノールユニットを構成要素とする二核錯体を調製した。ビフェニルを中心骨格とする二核錯体を用いたカップリング反応では、(*R,S*)-二核錯体と比較して触媒活性は若干低下するものの、条件によっ

ては更に高いエナンチオ選択性で生成物を与えた。

以上筆者は、同一分子内に二原子のバナジウムを有する二核錯体を合成し、新しいタイプの二重活性化機構によるナフトール誘導体のホモカップリング反応に初めて成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文の著者は、同一の種類の分子を基質とする不斉ホモカップリング反応に着目し、二重活性化機構を取り入れた光学活性バナジウム二核錯体をデザインして合成した。*R*体の 3,3'-ジホルミルビナフトールと L-*tert*-ロイシンから導かれるジイミンに対し、二当量の酸化硫酸バナジウム（$VOSO_4$）を添加することにより新規な(*R*,*S*)-バナジウム二核錯体を合成し、この錯体を触媒として 2-ナフトールのカップリング反応を行つたところ、収率 64%、光学収率 78% ee でカップリング体を得ている。この結果は調製した触媒が、既存のバナジウム触媒よりもはるかに高活性であることを示している。反応メカニズムの解析から、本錯体は二分子の 2-ナフトールを同時に活性化する機構を有することを明らかとしている。

また、軸不斉を持たないビフェノール骨格を構成要素とする新規二核錯体も調製している。ビフェニルを中心骨格とする二核錯体を用いたカップリング反応では、上記のビナフチル二核錯体と比較して触媒活性は若干低下するものの、条件によってはより高いエナンチオ選択性で生成物を与えることを見いだしている。

以上、本研究は新しい多点制御型の反応活性化機構を持つバナジウム触媒の創製に初めて成功したものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。