Osaka University Knowledge Archive

Title	Preparation of Optically Pure Binol Derivatives Using Chiral Dinuclear Vanadium Complexes and Their Applications to Asymmetric Catalysis
Author(s)	Doss, Rajesh
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57985
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

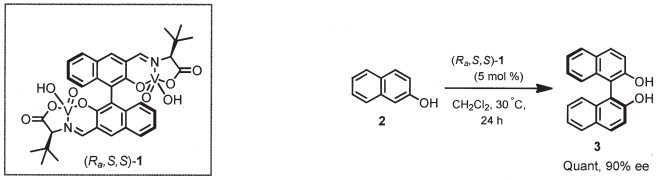
Osaka University

【48】

氏　　名	DOSS RAJESH（ドス ラジェシュ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２３５７８　号
学 位 授 与 年 月 日	平成22年３月23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	Preparation of Optically Pure Binol Derivatives Using Chiral Dinuclear Vanadium Complexes and Their Applications to Asymmetric Catalysis （キラルな二核バナジウム錯体を用いる光学的に純粋なビナフトール誘導体の合成とそれらの不斉触媒反応への応用）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　笠井　宏明 （副査） 教　授　深瀬　浩一　　准教授　滝澤　　忍　　准教授　鈴木　健之

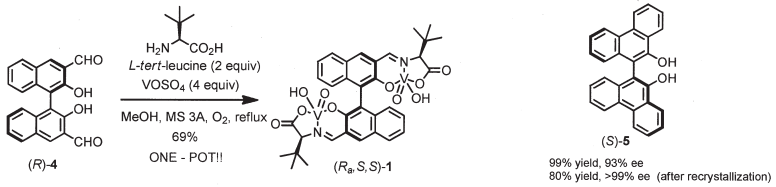
論 文 内 容 の 要 旨

Chiral vanadium catalyzed couplings of 2-naphthols **2** proceed under mild reaction conditions and tolerate towards a large variety of functional groups. We developed dinuclear vanadium(V) catalyst (R_a,*S*,*S*)-**1** for the oxidative coupling of 2-naphthols with a dual activation mechanism. In the (R_a,*S*,*S*)-**1** mediated coupling reactions, the two vanadium atoms in the complex activate two molecules of **2** simultaneously towards homolytic coupling resulting in formation of BINOL **3** at a high reaction rate with high enantioselectivity.

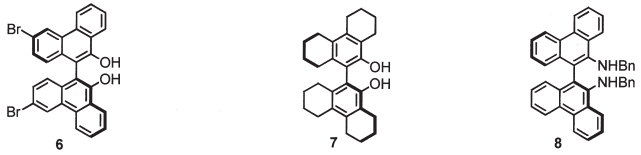


Scheme 1. Dinuclear vanadium complex (R_a,*S*,*S*)-**1** and its application to oxidative coupling.

A new simple and convenient one-pot method was also developed for the preparation of (R_a,*S*,*S*)-**1**. This method is not only simple but also avoids the use of toxic chemicals (such as $VOCl_3$) and the need for removing by-products. Oxidative coupling of 9-phenanthrol was also carried out providing the optically pure biphenanthrol **5** in high yields and ee, representing the first catalytic asymmetric synthetic method for this molecule.



After developing the catalytic method for optically pure biphenanthrol, we then explored the utility of this molecule in asymmetric catalysis as a chiral ligand. Thus, we herein report some novel derivatives like dibromo biphenanthrol **6**, H-16 biphenanthrol **7** and diamine derivative **8**.



論文審査の結果の要旨

本論文の著者は、$VOSO_4$から調製したキラルな二核バナジウム錯体を詳細に分析し、X線結晶構造解析や SQUID 解析等により、四価のバナジウム塩から合成した錯体中のバナジウム原子が五価に酸化されていることを明らかとした。そして、この解析結果を基盤として、2－ナフトール類の不斉酸化的カップリング反応に有効なキラルな二核バナジウム(V)錯体の one pot での高効率合成法を確立した。さらに、二核バナジウム(V)触媒が、二重活性化機構で反応を促進することを確認すると共に、9－フェナントロールの酸化カップリング反応によるビフェナントロールの触媒的不斉合成に初めて成功した。いくつかのビフェナントロール誘導体の合成にも成功し、ビフェナントロール誘導体をキラル源として用いる触媒的不斉合成の基礎を築いた。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。