



Title	Structural Studies on Imidovanadium(V) Compounds and Development of their Novel Synthetic Protocol
Author(s)	二科, 昌文
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59227
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 に しな まさ ふみ
科 昌 文

博士の専攻分野の名称 博 士 (工学)

学 位 記 番 号 第 2 5 4 8 0 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 24 年 3 月 22 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当
工学研究科応用化学専攻学 位 論 文 名 Structural Studies on Imidovanadium(V) Compounds and Development
of their Novel Synthetic Protocol
(イミドバナジウム(V)化合物の構造研究および新規合成法開発)論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 平尾 俊一(副査)
教 授 大島 巧 教 授 南方 聖司 教 授 安藤 陽一
教 授 井上 豪 教 授 今中 信人 教 授 宇山 浩
教 授 桑畑 進 教 授 古澤 孝弘 教 授 林 高史
教 授 町田 憲一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、イミドバナジウム(V)錯体において置換基がバナジウム金属中心に及ぼす電子的、立体的影響の解明およびイミド配位子への機能性部位の導入を目的としたものであり、緒言、本論 3 章、および総括から構成されている。得られた知見を総括すると以下のようになる。

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た。即ち、オキソバナジウム(V)錯体およびイミドバナジウム(V)錯体を用いた反応に関する報告例を紹介し、イミド錯体においてはその反応性や選択性をバナジウムに直接結合した置換基、およびイミド配位子上の置換基で調節できる利点を述べた。また、従来のイミドバナジウム錯体合成法を用いた場合、錯体へ導入できるイミド配位子が限られていることを示し、有用な新規合成手法の開発に対する必要性を説明した。

第一章では、芳香族イミドバナジウム(V)エトキシジクロリド、およびトリクロリドの合成と、錯体を用いたシリエンール類の酸化的カップリング反応について述べた。本反応において、錯体の反応性はバナジウムに直接結合した置換基によって大きく変化し、イミド配位子に結合した芳香環上の置換基によって細かく調節できることが明らかとなった。また、反応経路をNMR測定、およびEPR測定の結果より考察した。シリルケテンアセタールとシリエンールエーテルとのクロスカップリング反応についても検討し、選択的にクロスカップリング反応が進行することを見出した。

第二章では、アミンを出発原料に用いた、イミドバナジウム(V)トリイソプロポキシドのワンステップ合成について述べた。塩基として水素化ナトリウムを加えることで、アミンは直接オキソバナジウムトリイソプロポキシドと反応することが可能となり、対応するイミドバナジウム(V)錯体が生成することを見出した。本反応は、芳香族アミンおよび脂肪族アミンに対して有効であり、それぞれ対応するイミドバナジウム(V)錯体を与えることを明らかにした。

第三章では、第二章で明らかにしたイミドバナジウム(V)錯体のワンステップ合成法を利用した、多核錯体の合成、および不斉部位など機能性部位のイミド配位子への導入を報告した。また、合成した脂肪族イミドバナジウ

ム(V)錯体においてはアミンと共結晶することによってその会合様式を変えられることを述べた。

総括では、以上の研究結果をまとめ、開発した錯体の合成手法が金属試薬の合成に与えた新たな可能性を示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、従来および新たに開発した合成手法を用いたイミドバナジウム錯体の合成、機能性部位のイミド配位子への導入、及び置換基が錯体に及ぼす電子的、立体的効果に関する知見をまとめたものである。

主な成果は以下にまとめられる。

1. 芳香族イソシアナートとオキソバナジウム錯体との反応を用い、電子的性質の異なる置換基を有する芳香族イミドバナジウム(V)錯体を収率よく合成している。また、得られた錯体を用いたシリエンール類の酸化的カップリング反応に取り組み、錯体の反応性はバナジウムに直接結合した置換基によって大きく変化し、イミド窒素に結合した芳香環上の置換基によって細かく調節できることを明らかにしている。
2. 機能性部位をイミド配位子上に有したイミドバナジウム錯体の合成を目的に、アミンを出発原料に用いたイミドバナジウム(V)トリイソプロポキシドのワンステップ合成法を開発している。縮合剤としてカルボニルジイミダゾール、もしくは塩基として水素化ナトリウムを用いることで、アミンとオキソバナジウムとが反応することを見出している。また、水素化ナトリウムを用いた場合、芳香族および脂肪族アミンから対応するイミドバナジウム錯体が収率よく単離で得られることを明らかとしている。
3. 明らかにしたワンステップ合成法を応用した多核錯体の合成、および不斉部位など機能性部位のイミド配位子への導入に成功している。また、X 線結晶構造解析を用いて得られた錯体の構造を明らかとし、その構造特性や会合様式を明らかにしている。アミノ部位を有する脂肪族イミドバナジウム錯体の会合様式における知見を基に、脂肪族イミドバナジウム錯体においてはアミンと共結晶することによってその会合様式を変更できることも見出している。

以上のように、本研究では従来法および新規開発した合成手法を用いてイミドバナジウム(V)錯体を合成し、錯体の構造特性や置換基がバナジウム金属中心に与える電子的効果、錯体の構造に与える立体的効果を明らかにしている。また、微細な電子状態や構造の調節が錯体の反応性や選択性の発現に重要となるイミドバナジウム(V)錯体において、バナジウム置換基およびイミド置換基によってその特性を制御できるという知見を得ている。本研究で開発された合成手法は、他の遷移金属錯体へのイミド配位子の導入にも応用できると期待でき、金属試薬の合成に新たな可能性を与えた点で意義深いと思われる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。