



Title	バナジウム触媒を用いるエナンチオ選択的炭素-炭素結合形成反応の開発
Author(s)	佐古, 真
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61482
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

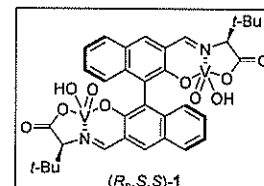
氏 名 (佐 古 真)

論文題名

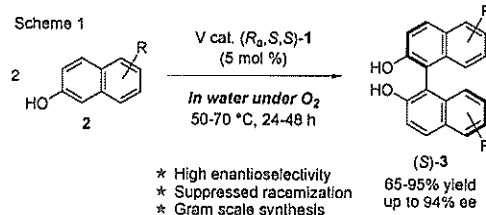
バナジウム触媒を用いるエナンチオ選択的炭素-炭素結合形成反応の開発

論文内容の要旨

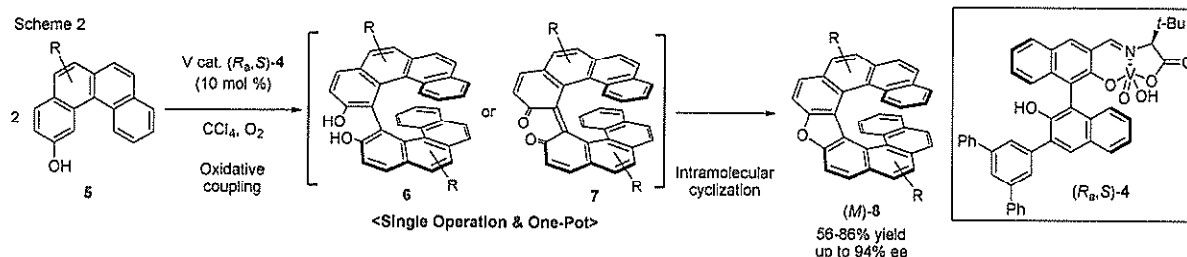
軸性キラリティーを有する光学活性なビスフェノール誘導体は、有用なキラル補助基、配位子および有機分子触媒に利用されているだけでなく、天然物にも見受けられる重要な化合物である。これらビスフェノール誘導体の効率的な合成法の一つに、フェノール類の酸化的カップリングがある。当研究室では、2-ナフトール誘導体や多環式フェノール誘導体の不斉酸化的カップリング反応において、優れたレドックス触媒作用を示す二核バナジウム(V)錯体(R_a,S,S)-1の開発に成功している¹⁾。本論文の著者は、バナジウム錯体の水に対する安定性やレドックス触媒作用とLewis酸性²⁾を有することに着目し、水中酸化的カップリングや二つの触媒作用を利用する連続反応を検討した。

第一章 2-ナフトールのエナンチオ選択的な完全水中酸化的カップリング反応³⁾

有毒で可燃性の有機溶媒に比べて水は非常に安全な反応溶媒であり、環境調和な合成プロセスに注目されている。そこで、(R_a,S,S)-1が空気中においてメタノールやエタノールなどの親水性極性溶媒に安定であることに着目し、水中での2-ナフトール類2の不斉酸化的カップリング反応を検討した。その結果、5 mol %の(R_a,S,S)-1の存在下、水中で分子状酸素を再酸化剤とし2を反応させたところ、目的のカップリング生成物3が高収率で最高94% eeで得られた。水中では70 °Cという高い反応温度であっても生成物のラセミ化が抑えられることがわかった。グラムスケール合成も可能であった。

第二章 オキサ[9]ヘリセンの効率的エナンチオ選択的合成⁴⁾

ヘリシティーを有する光学活性ヘリセン類は複数の芳香環がオルト位で縮環した非平面性らせん状化合物であり、効果的な不斉源として配位子や有機分子触媒などへの応用や、その独特な光学的、電子的性質から機能性材料への利用が期待されている。これまでにキラルな遷移金属触媒を用いる環化付加反応によるヘリセン型分子の触媒的不斉合成が数例報告されているものの、ヘリセン骨格内にフラン環を有するオキサヘリセンの触媒的不斉合成は未開拓な領域であった。本論文の著者は、新規に開発したキラル単核バナジウム錯体(R_a,S)-4を触媒とし、多環式フェノール誘導体5の酸化的カップリングと分子内脱水環化の連続反応によるオキサ[9]ヘリセン8の効率的な不斉合成法の開発を達成した。カップリング体のジオール体6やキノン体7の生成は確認されず、一挙に8が良好な収率で最高94% eeで得られた。本触媒反応において、バナジウム錯体はレドックス触媒およびLewis酸触媒として働き、また錯体中のフェノール性水酸基はバナジウムの触媒活性を向上させ協調的に働いていると考えられる。得られた光学活性な8a (R = H)は、一度の再結晶操作で光学的に純粋な生成物へと簡単に導くことができた。8aのX線結晶構造解析にも成功し、その構造的特徴の確認や絶対配置の決定にも成功した。



1) Takizawa, S.; Gröger, H.; Sasai, H. *Chem. -Eur. J.* **2015**, *21*, 8992. 2) Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Koder, J.; Nagata, Y.; Sasai, H. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11787. 3) Sako, M.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Sasai, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, *26*, 613. 4) Sako, M.; Takuchi, Y.; Tsujihara, T.; Koder, J.; Kawano, T.; Takizawa, S.; Sasai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11481.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (佐 古 真)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	笹井 宏明
	副 査	教 授	小川 琢治
	副 査	教 授	加藤 修雄
	副 査	准 教 授	滝澤 忍
論文審査の結果の要旨			
本論文の著者は、(1) 水中におけるキラル二核バナジウム触媒による 2-ナフトール類の酸化カップリング反応、(2) 新規に創製したキラルバナジウム触媒によるオキサヘリセンの合成、(3) カルバゾール誘導体と 2-ナフトール誘導体等、二種類の多環式フェノール誘導体間でのヘテロカップリング反応について検討し、「バナジウム触媒を活用するエナンチオ選択的炭素-炭素結合形成反応の開発と応用」にまとめている。安価で毒性のない水を媒体とする反応は環境調和性に優れており、水中での酸化カップリング反応は、比較的高温下で行う必要があるものの、有機溶媒中と比肩する結果が得られている。オキサヘリセン類の合成では、著者自らが設計・合成した単核のバナジウム触媒により最も良い結果が得られている。これまでヘリセン様化合物をワンポットで光学活性体として合成した例は知られておらず、独創性、新規性、先進性の高い成果である。カルバゾール類の酸化カップリングによる生成物は、有機エレクトロニクスへの応用が期待できるばかりでなく、生物活性物質の合成にも応用可能であり、今後の発展も期待できる。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。			