

Title	Studies on structures of vanadium(V) complexes bearing an imido bond and their application to catalytic amination
Author(s)	櫻本, 貴士
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72364
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (櫻 本 貴 士)	
論文題名	Studies on structures of vanadium(V) complexes bearing an imido bond and their application to catalytic amination (イミド結合を有するバナジウム(V)錯体の構造的な研究および触媒的なアミノ化反応への応用)
論文内容の要旨	
<p>本論文の目的は、イミド結合を有するバナジウム(V)錯体のイミド配位子上の置換基や配位子が及ぼす電子的・立体的影響を明らかにし、金属-窒素二重結合を有するイミドバナジウム(V)錯体およびヒドラジドバナジウム(V)錯体の構造特性を解明することである。さらに、金属-窒素二重結合を有するイミドバナジウム(V)錯体はアミンから一段階で合成でき、この反応を利用した触媒的なアミノ化反応の開発を目的としている。本論文は、緒言、四つの章から成る本論、および総括で構成されている。以下に、構成単位ごとの要旨を示す。</p> <p>緒言では、本研究の背景、目的、意義および本論の概要を述べた。背景として、1) バナジウムのレドックス特性および、その特性を利用した有機合成反応、2) イミドバナジウム(V)錯体におけるバナジウム中心に影響を与える要因(イミド配位子上の置換基および配位子)、3) イミドバナジウム(V)錯体におけるイミド配位子上の置換基が構造や反応性に影響を及ぼす例、4) イミドバナジウム(V)錯体における配位子が構造や反応性に影響を及ぼす例、5) バナジウム触媒を用いたアミノ化反応を達成した例を述べた。これらの背景のもと、イミド結合を有するバナジウム(V)錯体の構造に関して明らかにされていない点、およびアミノ化反応を達成する上でのバナジウムの着目すべき特性を明示し、目的および本論の構成について述べた。</p> <p>第一章では、アルコキシド配位子がヒドラジドバナジウム(V)錯体に及ぼす立体的・電子的効果およびヒドラジド配位子上の置換基による電子的効果について述べた。アルコキシド配位子の種類により、固体状態におけるバナジウム中心の配位形態を制御し、その配位形態によりヒドラジド配位子におけるV-N結合距離が大きく変化することを明らかにした。またヒドラジド配位子上の置換基は電子的な相互作用により構造への影響を与え、ヒドラジド配位子におけるN-N結合距離を変化させることを明らかにした。</p> <p>第二章では、不斉アルコキシド配位子を有するイミドバナジウム(V)錯体や二種類の単座アルコキシド配位子を有するイミドバナジウム(V)錯体の自己会合特性について述べた。不斉アルコキシド配位子として(<i>R</i>)-1-フェニルエトキシドを有するイミドバナジウム(V)錯体は、温度を変えることで二量体の形成を制御できることを明らかにした。また、二種類のアルコキシド配位子を有するイミドバナジウム(V)錯体は固体状態において二量体を形成し、より電子供与性の高いアルコキシド配位子が架橋配位子として働くことを見出した。</p> <p>第三章では、オキソバナジウム(V)錯体を触媒として用い、アミンと常圧条件下の二酸化炭素から尿素誘導体を合成する反応について述べた。合わせて反応機構の解明を行い、イミドバナジウム(V)錯体が中間体として生成することが示唆された。</p> <p>第四章では、オキソバナジウム(V)錯体を触媒として用い、アリルアルコールの直接アミノ化反応について述べた。この直接アミノ化反応では、一級および二級アミンの導入が可能であることを明らかにした。</p> <p>総括では、以上の結果をまとめ、イミド結合を有するバナジウム(V)錯体の電子的・立体的影響に関する基礎的な知見だけでなく、バナジウム中心のルイス酸性を利用した触媒的な分子変換反応についての知見を得られたことを述べた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (櫻 本 貴 士)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	齋 巢 守
	副 査	教授	南 方 聖 司
	副 査	教授	林 高 史
	副 査	教授	桑 畑 進
	副 査	教授	櫻 井 英 博
	副 査	教授	今 中 信 人
	副 査	教授	宇 山 浩
	副 査	教授	町 田 憲 一
	副 査	教授	能 木 雅 也 (産業科学研究所)
	副 査	教授	古 澤 孝 弘 (産業科学研究所)
論文審査の結果の要旨			
<p>本論文は、イミド結合を有するバナジウム(V)錯体のイミド配位子上の置換基や配位子が及ぼす電子的・立体的影響を明らかにし、金属-窒素二重結合を有するイミドバナジウム(V)錯体およびヒドラジドバナジウム(V)錯体の構造特性に関する知見をまとめている。さらに、オキソバナジウム(V)錯体を触媒として利用したアミノ化反応について述べている。</p> <p>主な成果は以下にまとめている。</p> <ol style="list-style-type: none"> ヒドラジドバナジウム(V)錯体におけるアルコキシド配位子が及ぼす立体的・電子的効果およびヒドラジド配位子上の置換基による電子的効果について述べている。アルコキシド配位子の種類により、固体状態におけるバナジウム中心の配位形態を制御し、ヒドラジド配位子の V-N 結合距離が大きく変化することを明らかにしている。またヒドラジド配位子上の置換基は電子的な相互作用により構造への影響を与え、ヒドラジド配位子の N-N 結合距離を変化させることを明らかにしている。 イミドバナジウム(V)錯体の自己会合特性について明らかに。(R)-1-フェニルエトキシドをアルコキシド配位子として有するイミドバナジウム(V)錯体は、溶液温度を下げることで、二量体の形成を形成できること述べている。また、二種類のアルコキシド配位子を有するイミドバナジウム(V)錯体は固体状態において二量体を形成し、より電子供与性の高いアルコキシド配位子が架橋配位子として働くことを見出している。 オキソバナジウム(V)錯体を触媒として用い、アミンと常圧条件下の二酸化炭素から尿素誘導体を合成する反応について述べている。合わせて反応機構の解明を行い、イミドバナジウム(V)錯体が中間体として生成することが示唆されている。 オキソバナジウム(V)錯体を触媒として用い、アリルアルコールの直接アミノ化反応について述べている。この直接アミノ化反応では、一級および二級アミンの導入が可能であることを明らかにしている。 <p>以上のように、本研究はイミド結合を有するバナジウム(V)錯体の電子的・立体的影響に関する基礎的な知見および、バナジウム中心のルイス酸性性を利用した触媒的な分子変換反応についての知見を深めている。本研究において得られた知見は、バナジウム錯体を用いる錯体化学や触媒化学の発展に資するものであり、さらなる発展が期待できる。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>			