

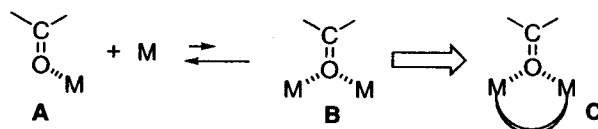
学位論文題名

Design of Bidentate Titanium Catalysts
and the Application to Organic Synthesis

(二点配位型チタン触媒の設計と有機合成への応用)

学位論文内容の要旨

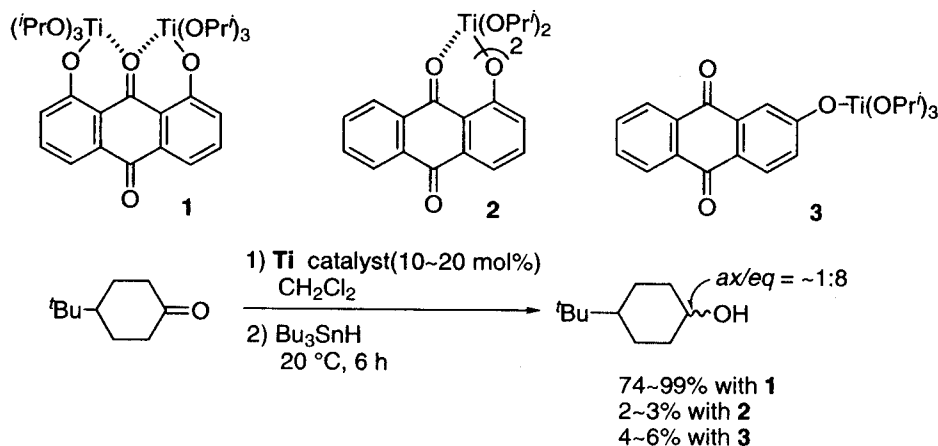
ルイス酸は、カルボニル酸素に配位することによって、その親電子的活性化を引き起こし、その結果、カルボニル基の反応性、選択性を飛躍的に向上させる。通常見られるこの一点配位型ルイス酸は、金属／カルボニルの 1:1 錯体 [A] を経由しているが、二つの金属が同時に配位する様式 [B] はエネルギー的に不安定である。非常に興味深い現象でありながら、こういった二点配位型ルイス酸の報告例は少ない。この本来不利な二点配位を可能にするには、適当なテンプレートを使って様式 [C] に示されるように、カルボニル基の二つの孤立電子対への同時配位に有効な金属間距離を可能にするルイス酸の設計が必要になる。



既に当研究室では、ピフェニレンジオールをテンプレートとした二点配位型アルミニウム系ルイス酸が、向山アルドール反応等、種々の有機合成反応において、相当する一点配位型ルイス酸に比べカルボニル基を親電子的に強く活性化することを報告している。

筆者は、新たにアルミニウム同様高い親酸素性を有するチタンを用いた二点配位型ルイス酸 **1** を創製し、その遷移金属としての特性を活かした触媒量での反応を可能にし、また相当する一点配位型ルイス酸 **2** に比べ遥かに高い活性を得ることに成功した。(Scheme. 1)

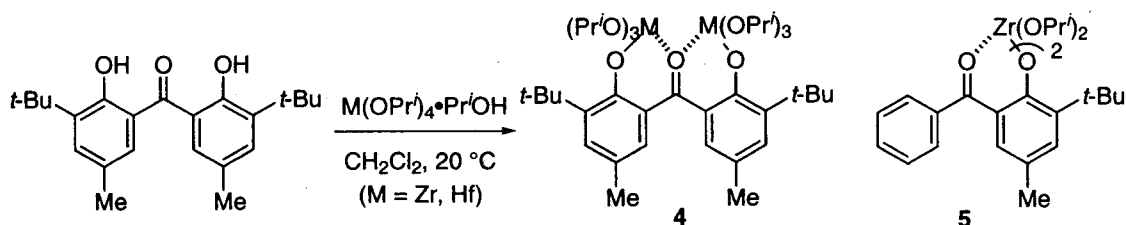
Scheme. 1



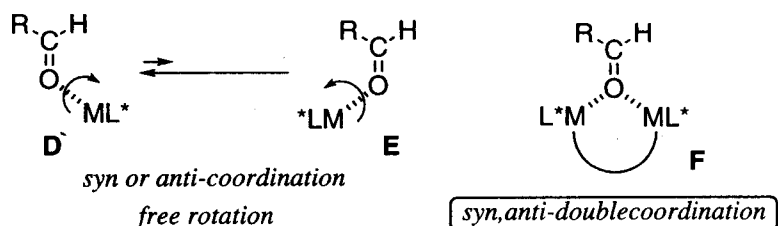
また、二点配位型ルイス酸 **1** と 1 等量の水から調製される μ -酸素で架橋された二量化醋体の X 線結晶解析により、初めて分子内におけるチタンのカルボニル酸素への二点同時配位現象を確認した。

更に、チタンの同族であるジルコニウムやハフニウム金属を用いた二点配位型ルイス酸 **4** が、相当する一点配位型ルイス酸 **5** や二点配位型チタンルイス酸を凌ぐ触媒活性を示すことも見出した。(Scheme. 2)

Scheme. 2

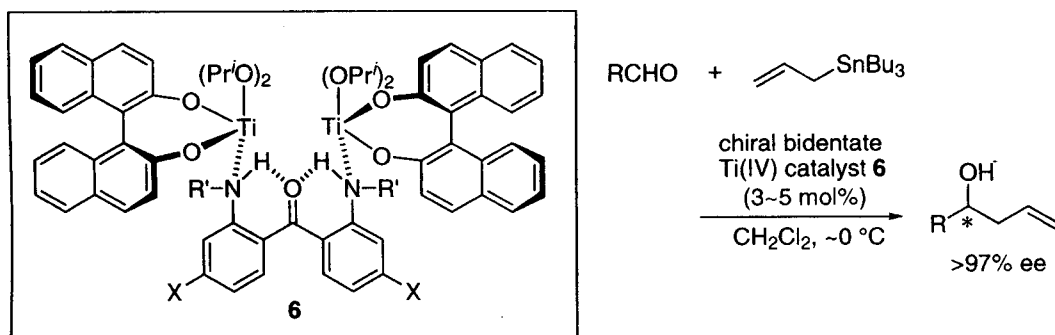


通常、キラルなルイス酸触媒の反応系では金属-アルデヒドの 1:1 錯体のうちアンチ配位型 [D] がシン配位型 [E] より優先する。さらに金属-酸素の配位結合間で自由回転が生じる故にエナンチオ面の正確な識別が難しく、選択制性低下の主因となっている。そこでこれまでの知見をもとに二点配位型錯体 [F] が実現できれば、反応性、選択性を一挙に獲得することが可能になり実用的不斉合成へのルートが拓けることになる。



アルデヒドの不斉アリル化反応は、有機合成上の極めて高い有用性から数多くの研究が報告されてきたが、一般性の高い触媒反応の例は非常に少ない。筆者は、金属触媒の柔軟性を持たせるためチタン金属をスペーサーに弱く配位させた、新しいタイプの二点配位型光学活性チタン触媒 **6** の開発を行い、アルデヒドの不斉アリル化反応において高活性、高選択性を一般性を持って獲得することに成功した。(Scheme. 3)

Scheme. 3



以上、筆者はデザイン型二点配位チタン系ルイス酸の開発とその有機合成反応への応用、更に不斉触媒反応へ展開することで、新規な実用的合成プロセスを確立したばかりか、金属触媒設計の上で幾つかの貴重な知見を得ることに成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 辻 康 之

副 査 教 授 宮 下 正 昭

副 査 教 授 丸 岡 啓 二 (京都大学大学院理学研究科)

副 査 助 教 授 大 井 貴 史 (京都大学大学院理学研究科)

学 位 論 文 題 名

Design of Bidentate Titanium Catalysts and the Application to Organic Synthesis

(二点配位型チタン触媒の設計と有機合成への応用)

二点配位型アルミニウムルイス酸が、従来有機合成化学で汎用される一点配位型ルイス酸に比べ、カルボニル基を親電子的に強く活性化し反応活性が飛躍的に向上することが報告されている。本論文は、この概念に基づきアルミニウム同様高い親酸素性を有するチタンを用いた二点配位型ルイス酸を新たに創製し、種々の有機合成反応において相当する一点配位型ルイス酸を遙かに凌ぐ親電子的活性化能を示すとともに、その遷移金属としての特性から触媒量での反応を可能にすることも同時に明らかにしている。また、本触媒の構造に関する詳細な検討も示している。

更に、チタンの同族であるジルコニウムやハフニウム金属を用いた二点配位型ルイス酸を用いても、相当する一点配位型ルイス酸や二点配位型チタンルイス酸を凌ぐ触媒活性が確認され、二点配位型ルイス酸の活性化能が中心金属のルイス酸性に必ずしも依存しないことを示している。

本論文後半では、これまでほとんど報告例のなかった二点配位型ルイス酸の不斉触媒化を検討し、前述同様チタン金属を用い不斉源として光学活性ビナフトールを用いた新しいタイプの光学活性二点配位型チタン触媒の開発を行い、種々のアルデヒドの不斉アリル化反応において高活性、高選択性が一挙に獲得できることを示し、その二点配位による可能性も詳細に検討し報告している。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。