

氏 名 王 春兰(WANG CHUNLAN)

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1542 号

学位授与の日付 平成24年9月28日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 SYNTHESIS AND REACTIVITY OF IODOSYLARENE
ADDUCTS OF A CHIRAL MANGANESE SALEN COMPLEX

論文審査委員 主 査 教授 青野 重利
准教授 藤井 浩
准教授 永田 央
准教授 正岡 重行
教授 樋口 恒彦 名古屋市立大学

論文内容の要旨

Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins using chiral manganese salen complexes, developed by Kochi, Jacobsen and Katsuki, is one of important reactions in asymmetric organic synthesis. However, the mechanism of catalytic cycles and the exact identity of active species that enable high enantioselectivity still remain controversial even though many efforts have been made until now. Although there are several candidates of active species that are responsible for enantioselective oxygen-atom transfer, they have not been isolated and fully characterized experimentally due to their instability. The aim of this thesis is to synthesize and characterize iodosylarene adducts as a candidate of active species in the enantioselective epoxidation by chiral manganese salen complexes.

This thesis is divided into four chapters. **Chapter 1** describes previous mechanistic investigations of enantioselective epoxidation catalyzed by chiral manganese salen complexes. The proposed active species in the catalytic reactions are discussed. In **Chapter 2**, the structure and reactivity of the iodosylmesitylene adduct of a chiral manganese(IV) salen complex are described. This is the first report of X-ray crystal structure of an iodosylarene adduct of a metal complex. The X-ray crystal structure of the iodosylmesitylene adduct reveals bis-iodosylarene coordination with a stepped conformation of the salen ligand, in which one of the two salicylidene rings points upward and the other points downward. Enantioselective oxygen-atom transfer from the iodosylmesitylene adduct to unfunctionalized olefins and sulfide is investigated. In **Chapter 3**, iodosylarene adducts with different counterions are synthesized and fully characterized using a variety of spectroscopic techniques. The relationship between the structures of these adducts, their reactivity and enantioselectivity is discussed. The reactivity and enantioselectivity of iodosylarene adducts significantly depend on both the counterion bound to the I(III) center and the substituent of the aromatic ring in iodosylarenes. The mechanism of enantioselective epoxidation was proposed according to the results of experiments and DFT calculations of iodosylarene adduct-olefin complexes. In **Chapter 4**, conclusions and future prospects of the current research are discussed.

遷移金属錯体を用いた不斉酸化反応は、天然物合成、医薬品合成などさまざまな合成反応において極めて重要な反応である。そのため、多くの不斉酸化反応を行う遷移金属錯体が開発されている。それらの中で不斉マンガンサレン錯体 (Jacobsen触媒) は、極めて有用性の高い錯体である。しかし、Jacobsen触媒がどのような活性種を生成し、どのように不斉選択性を発現しているかは未解明の問題である。とりわけ、Jacobsen触媒がほとんど平面的な構造であるにもかかわらず高い不斉選択性を示すのかは、多くの研究者が注目している点である。Wang氏は、触媒反応中に生成する高原子価マンガンサレン錯体がこの問題を解決する鍵となると考え、本博士論文において不斉マンガン4価サレン錯体ヨードシルアレーン錯体の合成、反応性、不斉選択性の研究を行っている。

本学位論文は、4章から構成されている。第1章では、不斉マンガンサレン錯体を用いた不斉酸化反応の概要がまとめられている。不斉マンガンサレン触媒の構造、反応、不斉選択性、さらには反応に用いる酸化剤に関してこれまでの研究成果が簡潔に紹介され、本論文において不斉マンガン4価サレン錯体ヨードシルアレーン錯体の研究を行う目的、意義がまとめられている。

第2章では、不斉マンガン4価サレン錯体ヨードシルアレーン付加体の合成、分光学的性質、構造、反応性、および不斉選択性について研究している。マンガン3価サレン錯体とヨードシルアレーンの反応は複数の化合物を生成するため、ヨードシルアレーン付加体の合成や単離は困難であった。Wang氏は、マンガン4価サレン塩素錯体とヨードシルメシチレンの反応により不斉マンガン4価サレン錯体ヨードシルアレーン付加体の合成に初めて成功している。この錯体の溶液中での構造や電子構造を種々の分光法を用いて研究した結果、この錯体がマンガン4価サレン錯体にヨードシルメシチレンが二つ配位した錯体であることを明らかにしている。さらに、この錯体の構造をX線構造解析によって解明することに成功している。対アニオンと考えていた塩素イオンがマンガンイオンに配位したヨードシルメシチレンに結合していること、この結合によりヨードシルメシチレンがアニオン性を帯びマンガンイオンに強く結合できていることを解明している。次にこの錯体と種々の有機化合物との反応を行い、この錯体がスルフィドの酸化やオレフィンのエポキシ化を行うことを明らかにしている。さらにエポキシ化反応において、高い不斉収率が得られることを示している。

第3章では、第2章で同定に成功したマンガン4価不斉サレン錯体ヨードシルアレーン付加体の構造、反応性、不斉選択性の関係について研究を行っている。構造の異なるヨードシルアレーンから第2章で示した方法により付加錯体の合成に成功している。これらの錯体を用いたオレフィンのエポキシ化反応の不斉選択性が芳香環の構造により異なることから、不斉マンガン4価サレン錯体ヨードシルアレーン付加体が直接の活性種となっていることを提案している。次に、マンガンに配位するヨードシルアレーンの芳香環の立体的、電子的効果について研究を行っている。その結果、反応性に対しては、芳香環の立体的効果より電子的効果がより大きく影響することを明らかにしている。一方、不斉選択性は、芳香環の立体的効果と電子的効果が共に影響を及ぼしていることを示している。さらに、ヨードシルアレーンに結合する対アニオンの効果も研究している。その結果、対アニオンも立体的効果と電子的効果により反応性や不斉選択性に影響を与えることが明らかにされている。

第4章では、第2章、3章の結論を総括し、本論文から得られた成果を基にJacobsen触媒を用いた不斉酸化反応の活性種としてのマンガン4価不斉サレン錯体ヨードシルアレーン付加体の可能性、さらには他の酸化剤付加体の研究の必要性について議論されている。

以上のように、Wang 氏は本論文の中で不斉マンガン 4 価サレン錯体ヨードシルアレン付加体の合成と構造解析に初めて成功し、それら錯体の反応性や不斉選択性を解明することに成功している。本研究の成果は、Jacobsen 触媒の反応機構や不斉選択性の分子レベルでの理解を進めるだけでなく、新規な不斉遷移金属触媒や新たな不斉酸化反応の概念を産み出す基盤となるものである。本論文の内容は、既に国際的な英文雑誌に 1 報発表されている。これらのことを総合し審査委員会は、提出論文が博士（理学）の博士論文として十分であると全員一致で判断した。