



Title	NOVEL METHODS FOR CARBON-CARBON BOND FORMATION VIA OXOVANADIUM(V)-INDUCED ONE-ELECTRON OXIDATION
Author(s)	藤井, 隆
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38821
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	ふじ 藤 井 たかし 隆
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 3 4 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用精密化学専攻
学 位 論 文 名	NOVEL METHODS FOR CARBON-CARBON BOND FORMATION VIA OXOVANADIUM(V)-INDUCED ONE-ELECTRON OXIDATION (オキソバナジウム (V) による一電子酸化に基づく新規炭素-炭素結合形成法)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大城 芳樹 教 授 園田 昇 教 授 黒澤 英夫 教 授 村井 眞二 教 授 甲斐 泰 教 授 坂田 祥光 教 授 田川 精一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、オキソバナジウム (V) による一電子酸化に基づく炭素-炭素結合形成法に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 4 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特にバナジウム化合物の化学的性質や、従来の合成化学的な報告例を紹介している。

第 1 章では、小員環カルボニル化合物であるシクロブタノンが、オキソバナジウムによる一電子酸化に基づく環開裂をすることを示し、SOMO-LUMO 相互作用によって、電子吸引基を有するオレフィンへのラジカル付加反応が誘起されることを明らかにしている。また、シリルエノールエーテルとの反応ではアルドール付加に基づく酸化的環開裂が進行することも見いだしている。

第 2 章では、ジケテンがオキソバナジウムによる酸化反応を受け、スチレン類との間での SOMO-HOMO 相互作用に基づくジヒドロフランへの変換が起こることを明らかにすると共に、ケイ素置換基を有する場合には、脱ケイ素化に基づく芳香族化が進行することを見いだしている。

第 3 章では、シリルエノールエーテルとオキソバナジウムとの反応で、基質選択的な酸化反応が可能であることを明らかにし、それに基づく非対称 1,4-ジケトン合成や、位置選択的なアリル化反応が可能であることを示している。

第 4 章では、アリルシラン類やベンジルシラン類の基質選択的な炭素-ケイ素結合の酸化的切断に対してオキソバナジウムが有効であることを述べ、それに基づく炭素-炭素結合形成が可能であることを示している。さらに、これらの反応性が基質の酸化還元電位に依存することを半経験的分子軌道計算を用いて明らかにしている。

結論では、以上の研究成果をまとめて述べ、従来有機合成化学においてあまり用いられていなかったオキソバナジウムが、合成化学的に有用な酸化剤として活用できることを示している。また、これまでには知られていなかった選択的な酸化的変換反応を誘起することを示し、遷移金属による電子移動反応に関して、新しい知見を与えると共に、その合成化学的有用性を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、オキソバナジウム(V)が一電子酸化能力を有するルイス酸であることに着目し、その特性を活用する選択的な新規炭素-炭素結合形成法を開発することを目的としたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) シクロブタノンがオキソバナジウムによる一電子酸化で環開裂を受け、SOMO-LUMO 相互作用に基づいたラジカル付加反応を誘起することを明らかにしている。
- (2) オキソバナジウム存在下のシクロブタノンとシリルエノールエーテルの反応では、アルドール付加を経由した酸化的環開裂が進行することを見だし、オキソバナジウムのルイス酸としての有効性を明らかにしている。
- (3) ジケテンの酸化反応では、SOMO-HOMO 相互作用に基づく炭素-炭素結合形成によるジヒドロフランへの変換が進行することを示している。また、酸化的脱ケイ素化に基づく芳香族化が誘起されることも見いだしている。
- (4) シリルエノールエーテルからの効率的な非対称 1,4-ジケトン合成法を開発している。また、アリルシラン類との位置選択的な分子間カップリングが可能であることも明らかにしている。
- (5) アリルシラン類やベンジルシラン類とオキソバナジウムとの反応では、炭素-ケイ素結合の基質選択的な酸化的切断を見だし、酸化的脱ケイ素化に対し新しい知見を与えている。さらに、一電子酸化に基づいた選択的な炭素-炭素結合形成法を開発している。
- (6) これらの反応の選択性が、基質の酸化還元電位に依存することを半経験的分子軌道計算によって説明し、ラジカルの生成を制御できることを明らかにしている。

以上のように、本論文は従来有機合成化学の分野であまり用いられていなかったオキソバナジウムを有用な酸化剤として確立し、選択的な酸化的骨格変換法を明らかにしたもので、遷移金属を用いた酸化反応に重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は有機合成および工業化学分野に対して貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。