



Title	Development of C-C Bond Formation Reactions Using Low-Valent Vanadium Complexes
Author(s)	模平, 勇
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40252
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	まき 平 勇
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 2 2 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Development of C – C Bond Formation Reactions Using Low – Valent Vanadium Complexes (低原子価バナジウム錯体を用いた炭素–炭素結合生成反応の開発)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 谷 一英 (副査) 教 授 苗村浩一郎 教 授 村橋 俊一

論 文 内 容 の 要 旨

近年、効率的、選択的反応の開発の必要性から様々な金属を合成反応に利用する研究が盛んに行われている。しかし、5 族遷移金属であるバナジウム、特に低原子価バナジウム化合物を合成反応に利用した例は少ない。本研究では低原子価バナジウムを炭素–炭素結合生成反応に応用することを目的とし、バナジウムの特性を利用した新規な反応の開発を行った。

II 価の低原子価バナジウムと臭化アリルから反応系中で調製されるアリルバナジウム種は V–C 結合がラジカル的に開裂するためカルボニル化合物への求核付加反応に用いることはできない。申請者は HMAP (hexamethylphosphoric triamide) を加えることにより V–C 結合を安定化し、低原子価バナジウムをカルボニル化合物のアリル化反応に利用できることを明らかにした。また、バナジウム–HMPA 錯体を単離し構造解析を行い、HMPA のバナジウムへの配位が V–C 結合の安定化に寄与していることを明らかにした。さらに、HMPA の添加によりバナジウムと α -ハロエステルを用いる Reformatsky 型反応や臭化ベンジルを用いるベンジル化反応を行うことにも成功した。

次に、バナジウム錯体の V–C 結合のラジカル的開裂反応と酸素親和性を利用した 2 種類の反応を新たに見いだした。低原子価バナジウム (II) とグリニャール反応剤およびカルボニル化合物から反応系中でアルコキシバナジウムを調製し、これに臭化アリルを反応させると C–O 結合の開裂とアリル基の導入反応が同時に進行し四級炭素化合物が生成した。この反応では、アルコキシ部位とアリル部位の両方を 1 つのバナジウム上にのせ分子内反応に展開することにより V–C 結合のラジカル的開裂を新たな C–C 結合生成反応に応用することに成功した。また、アルコキシバナジウムを調製した後触媒量の分子状酸素を加えると酸素の脱離を伴った C–C 単結合が生成するラジカルカップリング反応 (脱酸素二量化反応) が進行することを明らかにした。II 価の低原子価バナジウムと酸素によって酸化された触媒量の III 価もしくは IV 価のバナジウム化合物が共存することが本反応の進行する鍵である。

バナジウム錯体の有しているルイス酸性を利用し、バナジウム錯体とジアルキル亜鉛からカルボニル化合物のアルキル化反応に有効である反応剤の調製に成功した。また、反応温度を上げると同じ組み合わせから低原子価バナジウム化合物が調製でき、アルデヒドのピナコールカップリング反応や上で示した脱酸素二量化反応にも応用できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は低原子価バナジウム錯体の特性を利用した選択的かつ新規な炭素-炭素結合生成反応の開発に関する研究結果を取りまとめたものである。

まず、著者はHMAP (hexamethylphosphoric triamide) を加えるとバナジウム-炭素結合を安定化することができ、バナジウム-炭素結合の求核性をカルボニル化合物のアリル化反応などの炭素-炭素結合生成反応に利用できることを明らかにした。このアリル化反応の鍵錯体であるバナジウム-HMPA 錯体を単離し、X線構造解析によりその構造を明らかにし、HMPA のバナジウムへの配位がアリル化反応が効率良く進行するのに重要だとの知見を得た。

次に、著者はバナジウム錯体の酸素親和性を利用した炭素-酸素結合の開裂を伴う2種類のラジカル反応を新たに見いだしている。一つは、低原子価バナジウム(II) 錯体とグリニャール反応剤および臭化アリルを用いる、カルボニル化合物からワンポットでの四級炭素化合物生成反応である。もう一つはII 価のアルコキシバナジウムと触媒量の分子状酸素を用いる、酸素の脱離を伴った炭素-炭素単結合生成ラジカルカップリング反応(脱酸素二量化反応)である。また、後者の反応ではII 価の低原子価バナジウムと酸素酸化で生成する触媒量のIII 価もしくはIV 価のバナジウム化合物が共存することが本反応の進行する鍵となることも明らかにしている。

さらに、バナジウム錯体とジアルキル亜鉛から新規な反応剤の調製に成功している。この反応剤は、カルボニル化合物のアルキル化に有効であるのみならず、反応条件を制御することにより低原子価バナジウム(II) 化合物を調製することができ、アルデヒドのピナコールカップリング反応や上述の脱酸素二量化反応にも応用できることを明らかにした。

以上の結果は、従来あまり用いられていなかった低原子価バナジウム錯体を利用して、バナジウム特有の新たな反応を誘起できることを示したものであり、有機金属化学および有機合成化学の分野に大きく貢献するものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。