



Title	Development of Oxovanadium (V) - Induced Oxidative Coupling of Organometallic Compounds
Author(s)	石川, 卓司
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41399
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	石川 草司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学 位 記 番 号	第 14592 号
学 位 授 与 年 月 日	平成11年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学 位 论 文 名	Development of Oxovanadium (V) -Induced Oxidative Coupling of Organometallic Compounds (オキソバナジウム(V)による有機金属化合物の酸化的カップリング反応の開発)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 平尾 俊一
	(副査) 教 授 米山 宏 教 授 甲斐 泰 教 授 大島 巧 教 授 野島 正明 教 授 小松 満男 教 授 足立 吟也 教 授 城田 靖彦 教 授 新原 啓一 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)による有機金属化合物の酸化的カップリング反応の開発に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論四章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、特に、ルイス酸性を有する一電子酸化剤であるオキソバナジウムの合成化学的有用性について述べている。さらに有機金属化合物を一電子酸化するという概念と、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、有機アルミニウム化合物やそのアート錯体をオキソバナジウム(V)で酸化すると、アルミニウム上の有機基どうしがカップリングするという新しいタイプの炭素-炭素結合形成反応が進行することを初めて見出している。アリールやアルケニルアルミニウム化合物の酸化的変換では、それぞれ芳香環の位置選択性的なエチル化反応や立体選択性的なエンイン化合物の合成に本反応が適用可能であることを示している。一方、これらの反応の反応中間体を⁵¹V NMRスペクトルで観測することにより、反応経路に関し考察を加えている。

第二章では、アルミニウムと同族元素である有機ホウ素化合物やそのアート錯体でもオキソバナジウム(V)で酸化すると、ホウ素上の有機基どうしがカップリングすることを明らかにしている。アルケニルホウ素化合物の酸化的変換ではホウ素上の置換基を選択することで炭素-炭素結合形成に利用できることを示している。

第三章では、一置換のアルケニルジルコニウム化合物の酸化的変換により、分子間でアルケニル基どうしが酸化的にカップリングすることを見出し、in situのヒドロジルコニウム化反応を経ることで、アセチレン類から高収率でジェン類が合成できることを明らかにしている。一方、有機ジルコニウム化合物の一電子酸化においては従来から還元的脱離が誘起されていたが、オキソバナジウム(V)による酸化的変換でもジルコニウム上の二つの置換基のクロスカップリング反応が起こることを見出している。

第四章では、有機リチウム化合物をオキソバナジウム(V)と反応させるとリチウムとバナジウムがトランスマタリ化することで、効率的な酸化的ホモカップリング反応が進行し、合成化学的に利用可能な二量化法を開発している。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、新しく見出した反応系についてその有用性を総合的に述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ルイス酸性を有する一電子酸化剤であるオキソバナジウム（V）を用いた有機金属化合物の酸化的カップリング反応の開発を目的としたものであり、種々の新規な反応の開発に成功している。主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 有機アルミニウム化合物やそのアート錯体をオキソバナジウム（V）で酸化すると、アルミニウム上の有機基どうしがカップリングするという新しいタイプの炭素-炭素結合形成反応が進行することを初めて見出している。
- (2) アリールアルミニウム化合物の酸化的変換では、高収率かつ高位置選択的なエチル化反応を見出している。さらに、アルケニルアルミニウム化合物の酸化的変換では、立体選択的なエンイン化合物の合成に本反応系が適用可能であることを示している。
- (3) また、アリールアルミニウム化合物の酸化的変換では、⁵¹V NMR を用いて低温下での反応の追跡を行っており、反応中間体を推定している。
- (4) 有機ホウ素化合物やそのアート錯体でもオキソバナジウム（V）による酸化を試みており、ホウ素上の有機基どうしがカップリングすることを明らかにしている。アルケニルホウ素化合物の酸化的変換では、ホウ素上の置換基を選ぶことにより選択的なクロスカップリング反応が進行することを示している。
- (5) アルケニルジルコニウム化合物の酸化的変換では、分子間でアルケニル基どうしが酸化的にカップリングすることを見出し、onepot でアセチレン類から対称ジエン類が効率的に合成できることを明らかにしている。
- (6) 二置換のジルコニウム化合物のオキソバナジウム（V）による酸化的変換では、ジルコニウム上の二つの置換基のクロスカップリング反応が起こることを見出している。
- (7) 有機リチウムやマグネシウム化合物とオキソバナジウム（V）との反応では、効率的な酸化的ホモカップリング反応が進行し、合成化学的に利用可能な二量化法を開発している。
- (8) 有機リチウム化合物との反応では、⁵¹V NMR を用いた反応中間体の研究も行っており、本反応がトランススター化を経て進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文では有機金属化合物を金属酸化剤で一電子酸化するという概念を用いることで、新しいタイプの反応（金属上の二つの有機基の高選択的なカップリング）を見出しており高く評価できる。さらに、この反応が種々の有機金属化合物に適用できることを示している。これら成果は、遷移金属の酸化能力を利用した反応に関して、新しい知見を与えるとともに、この概念の有用性を示すものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。