

Title	Highly Selective Coupling of Organozinc Compounds via Oxovanadium (V) -induced Oxidation
Author(s)	高田, 貴士
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42385">https://hdl.handle.net/11094/42385</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	高田貴士
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16187号
学位授与年月日	平成13年3月23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
学位論文名	Highly Selective Coupling of Organozinc Compounds via Oxovanadium (V)-Induced Oxidation (オキソバナジウム(V)酸化による有機亜鉛化合物の高選択的カップリング反応)
論文審査委員	(主査) 教授 平尾 俊一  (副査) 教授 足立 吟也    教授 城田 靖彦    教授 甲斐 泰 教授 大島 巧    教授 野島 正朋    教授 小松 満男 教授 田川 精一    教授 新原 皓一

### 論文内容の要旨

本論文は、オキソバナジウム(V)酸化による有機亜鉛化合物の高選択的カップリング反応に関するものであり、緒言、本論三章、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、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、VO(OEt)Cl<sub>2</sub>のようなオキソバナジウム(V)化合物が有機亜鉛化合物の酸化剤として作用し、亜鉛上の2つの置換基間でのカップリング反応が進行することを明らかにしている。その中でも亜鉛アート錯体を反応基質として用いることにより、選択的なクロスカップリング反応が進行することを見いだしている。

第二章では、亜鉛アート錯体と有機ハロゲン化物との亜鉛-ハロゲン交換反応により調製された芳香族あるいはシクロプロパン亜鉛アート錯体を、オキソバナジウム(V)で酸化することにより、高選択的なりガンドカップリング反応が進行することを見いだしている。

第三章では、第一章、第二章で明らかになったオキソバナジウム(V)により誘起される有機亜鉛化合物のリガンドカップリング反応を、1,4-付加型の反応に用いることにより有機亜鉛試薬の亜鉛上の有機基が環状エノンの $\alpha$ ,  $\beta$ 位に導入されることを明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、新しく見いだした有機亜鉛化合物の高選択的酸化的カップリング反応について総合的に概論している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、オキソバナジウム(V)酸化による有機亜鉛化合物の高選択的カップリング反応の開発を目的としたものであり、芳香族亜鉛化合物、シクロプロピル亜鉛化合物、亜鉛エノラート化合物における選択的なりガンドカップリング反応の誘起に成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1)芳香族亜鉛化合物を基質とした酸化的カップリング反応において、オキソバナジウム(V)化合物が効果的な電子酸化剤として作用し、亜鉛上の有機基間での選択的カップリング反応が進行することを明らかにしている。
- (2)芳香族アルミニウム化合物と比べて、対応する亜鉛化合物がオキソバナジウム(V)酸化に対して高い反応性を

示し、高収率で対応するカップリング反応が進行することを明らかにしている。

- (3)ヨウ素-亜鉛交換反応により調製した亜鉛アート錯体を反応基質に用いることにより、ビフェニル体の副成を抑制でき、オキソバナジウム(V)酸化による高選択的なクロスカップリング反応が誘起できることを明らかにしている。
- (4)さらにヨウ素-亜鉛交換反応を用いることにより、反応性の高い官能基を許容できるリガンドカップリング反応を開発している。
- (5)高反応性を示す  $\text{Me}_4\text{ZnLi}_2$  を用いた臭素-亜鉛交換反応により、芳香族プロモ化物あるいは臭化シクロプロパンからの亜鉛アート錯体の調製が可能であること、また調製した反応基質が  $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2$  により高収率、高選択的にリガンドカップリングすることを明らかにしている。
- (6)有機亜鉛化合物の酸化的カップリング反応の反応機構について、分子軌道法計算と NMR 分析により、詳細に考察している。
- (7)有機亜鉛試薬と環状エノンを基質とした新規なビシナルジアルキル化反応が、オキソバナジウム(V)化合物の作用により誘起されることを明らかにしている。

以上のように、本論文では、一電子酸化能を有するルイス酸として位置づけられるオキソバナジウム(V)を用いることにより、有機金属化合物の中でもとくに幅広い官能基許容性を示す有機亜鉛化合物の酸化的カップリング反応が誘起され、新規な炭素-炭素結合の形成手法として利用できることを示している。これらの反応では従来の有機亜鉛化合物を用いるクロスカップリング反応にはない基質許容性が見られ、この論文において得られた知見は合成化学のための重要な基礎研究と位置づけることができる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。