



Title	C-O Bond Cleavage and Functionalization of Oxygen-containing Organic Compounds Catalyzed by Organochromium Complexes
Author(s)	西, 耕平
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92224
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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">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

論文内容の要旨

氏 名 (西 耕 平)	
論文題名	C–O Bond Cleavage and Functionalization of Oxygen-containing Organic Compounds Catalyzed by Organochromium Complexes (有機クロム錯体を触媒とする含酸素有機化合物の炭素–酸素結合の切断および変換反応)
論文内容の要旨	
本博士論文は、有機クロム錯体を触媒とする 7-オキサベンゾノルボルナジエン類の炭素–酸素単結合の切断を伴う開環アリール/アルキル化反応ならびにクロムアルキリデン錯体を触媒とする芳香族アルデヒド類の炭素–酸素二重結合の切断を伴うオレフィン化反応に関する研究成果についてまとめたものである。 有機合成化学の分野では、生理活性化合物や機能性有機材料などの有用な有機化合物の合成において、有機骨格中に含まれる炭素–ヘテロ元素結合を適切な反応剤や触媒を用いて選択的に切断し、新たな炭素–炭素結合へと変換するための反応開発が盛んに行われている。近年では、必要なエネルギーや廃棄物の副生を最小限に抑える触媒的な変換反応が求められており、炭素–ヘテロ元素結合を温和な条件で切断することが可能な、安価かつ高活性な遷移金属触媒の開発が注目を集めている。本学位申請者は前周期遷移金属の優れた酸素親和性や炭素–酸素結合切断に対する反応活性に着目し、6 族遷移金属であるクロムの有機金属錯体を触媒とする炭素–酸素単結合ならびに二重結合切断を伴う分子変換反応の開発に取り組んだ。 第一章では、General Introductionとして、遷移金属錯体による炭素–酸素結合の切断反応に関して概観している。特に、前周期遷移金属の有機金属錯体による炭素–酸素単結合および二重結合の切断反応について、その反応形式や活性種として作用する有機金属錯体ごとに分類してまとめた。さらに、炭素–酸素結合の切断と新たな炭素–炭素結合形成を経る有機合成反応への応用に関して、実際の反応例の特徴について記載し、本研究内容との関連について述べた。 第二章では、有機マグネシウム試薬の存在下、クロム塩を触媒とする、分子内に炭素–酸素単結合を含む 7-オキサベンゾノルボルナジエン類のアリール/アルキル化を伴う <i>syn</i> 選択的な開環反応に関する研究成果をまとめている。本反応では、1 価のアニオン性クロレート種のクロム–炭素結合に対する 7-オキサベンゾノルボルナジエン類のアルケン部位の挿入と続く β-酸素脱離を経て、炭素–酸素単結合が切断されることを明らかにした。 第三章では、有機合成上有用な反応の一つである、入手容易なハロホルムと分子内に炭素–酸素二重結合を含む芳香族アルデヒド類のオレフィン化反応において、CrCl_2 を触媒前駆体、NEt_3 を添加剤、ならびに有機溶媒に可溶性有機ケイ素試薬を還元剤とすることで、触媒以外の金属塩の副生を抑制し、高 <i>trans</i> 選択的に対応するハロアルケンが得られることを見出した。この触媒系では、クロムアルキリデン種のクロム–炭素二重結合と芳香族アルデヒド類の炭素–酸素二重結合との環化付加反応による四員環の有機クロム錯体の形成を経由した結合組み換え反応により炭素–酸素二重結合が切断されることを見出した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (西 耕 平)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	宮 坂 博
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	教 授	久 木 一 朗
	副 査	准 教 授	劔 隼 人
	副 査	特 任 教 授	真 島 和 志 (大阪大学大学院薬学研究科)

論文審査の結果の要旨

本博士論文において、西耕平君は、有機クロム錯体を触媒とする 2 種類の含酸素有機化合物の炭素－酸素結合の切断および変換反応を達成し、その研究成果についてまとめている。

炭素－酸素結合は炭素－酸素単結合、二重結合として数多くの有機化合物中に含まれ、幅広い結合解離エネルギーを有することから炭素－酸素結合の変換反応の開発は非常に重要な研究対象である。このような背景において、西君は、炭素－酸素結合および切断後に生じる金属－酸素結合の両方を切断可能な、適度な酸素親和性を持つクロムの有機金属錯体に着目することにより高活性なクロム触媒反応を開発するに至った。

第一章では、前周期遷移金属の有機金属錯体による炭素－酸素単結合および二重結合の切断反応について、その反応形式や活性種として作用する有機金属錯体ごとに分類してまとめ、炭素－酸素結合の切断と新たな炭素－炭素結合形成を経る有機合成反応への応用に関して、多数の反応例を引用し特徴を記載することで、本学位論文の研究背景を分かり易くまとめている。

第二章では、有機マグネシウム試薬と市販のクロム塩から生じるアニオン性の有機クロム錯体を触媒として用いて環状エーテルである 7-オキサベンゾノルボルナジエン類と反応させることにより、炭素－酸素単結合の切断を伴う開環アリール/アルキル化反応が進行することを見出した。本反応は、30℃ という穏やかな反応条件下において、配位子を加えることなく、触媒として市販のクロム塩を用いるのみで進行する。このような触媒の入手容易性に加え、類似の他の触媒系と比較して圧倒的に高い触媒活性を示す点は優れた発見であり、作業仮説として西君が考えたクロムの酸素親和性を最大限に活かした触媒反応の開発、という点で新規性が高い。さらに、触媒反応という現象を見出したのみならず、触媒反応中に生じる化学種の本質に迫るべく種々の機構解析実験を繰り返して行った結果、1 価のアニオン性クロム種が真の触媒活性種であることを支持する結果を明確に示した。このように、優れた知識に裏付けられた実験操作や独自の発想に基づき、有機クロム試薬の触媒的应用に関する新たな知見を得ることに成功した点が高く評価できる。

第三章では、穏和な条件下で市販のクロム塩、有機溶媒に可溶性有機ケイ素試薬、ならびにハロホルムを組み合わせることで、クロム－炭素二重結合を有するクロムアルキリデン錯体を触媒的に系中発生させ、これと芳香族アルデヒド類との環化付加反応による四員環の有機クロム錯体の形成を経由した結合組み換え反応により、対応するハロアルケンが得られることを見出した。本反応は前周期遷移金属錯体を用いるアルデヒド類のオレフィン化反応において、全体として用いる金属量を触媒量のみとすることに成功した唯一の報告例である。

これらの研究成果は、当該分野においてさらなる発展が見込まれる新しい研究展開であり、学術的に高く評価されており、有機金属化学および有機合成化学の分野の発展に貢献する成果であるといえる。

以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。