

氏名	なかむらともあき 中村智昭
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2230号
学位授与の日付	平成15年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Studies on Novel Synthetic Reactions with Organogermanium Compounds (有機ゲルマニウム化合物を用いる新規有機合成反応に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 大寫幸一郎 教授 檜山爲次郎 教授 吉田潤一

論文内容の要旨

本論文は、これまで有機合成にあまり利用されてこなかった有機ゲルマニウム化合物に焦点をあて、特に、新規な反応剤であるトリ(2-フリル)ゲルマンを用いる有機合成反応の開拓について研究したものである。その結果、従来用いられてきた有機スズ化合物の代替としてだけでなく、トリ(2-フリル)ゲルマンに特異的な反応をいくつか開発することができた。本論文は緒論を含めて5章よりなっている。

緒論では、ゲルマニウム化合物の歴史的背景および、有機ゲルマニウム化合物の調製法について概観し、また有機合成における有機ゲルマニウム化合物の利用法について述べている。

第1章では、ゲルマニウムヒドリドを用いた有機ハロゲン化物のラジカル還元反応について記述している。THF中、室温でハロゲン化物に対し、1.2当量のトリ(2-フリル)ゲルマンとラジカル開始剤を作用させると、還元反応が収率良く進行することを見出している。また、水素化ホウ素ナトリウム共存下、触媒量のゲルマニウムヒドリドによる有機ハロゲン化物の還元にも成功している。さらに、有機溶媒中での反応と同様に、水中でも還元反応が進行することを明らかにしている。

第2章では、トリ(2-フリル)ゲルマンのアルケンに対するラジカル的なヒドロゲルミル化反応について記述している。内部オレフィンに対するラジカル付加反応は通常困難であるが、トリ(2-フリル)ゲルマンでは、末端オレフィンだけでなく、二置換、三置換、四置換の何れの内部オレフィンに対しても容易に付加反応が進行することを見出している。この反応は、トリ(2-フリル)ゲルマンに特異的な反応であり、他の14族ヒドリド反応剤を用いても付加体の生成はほとんど見られなかった。また、シリルエノールエーテルに対してもトリ(2-フリル)ゲルマンは収率良く付加体を与え、得られた付加体を酸、あるいは塩基で処理することで立体選択的にオレフィンを合成することに成功している。シリルエノールエーテルはケトンから容易に調製が可能であり、シリルエノールエーテルに対するトリ(2-フリル)ゲルマンの付加と、これに続くシロキシ基とゲルミル基の脱離反応は、ケトンからの立体選択的なオレフィン合成法となる。

第3章では、トリ(2-フリル)ゲルマンの求核付加反応について記述している。アルデヒドとトリ(2-フリル)ゲルマンの混合溶液に対し、触媒量の塩基を作用させることにより、 α -ヒドロキシゲルマンが良好な収率で得られることを見出した。ゲルミルアニオンの調製には通常、アルカリ金属を直接作用させるといった苛酷な条件が必要であるが、本反応は非常に穏和な条件下で進行するため、高い官能基選択性を有し、分子内にシアノ基やエステル基をもつアルデヒド、さらには水溶液であるホルマリンに対しても容易に付加反応が進行し、種々の官能基をもつ α -ヒドロキシゲルマンの合成が達成できた。この反応もトリ(2-フリル)ゲルマンに特異的な反応であり、他の14族ヒドリド反応剤では対応する付加体はほとんど得られなかった。また、 α -ヒドロキシゲルマンは容易にアシルゲルマンに変換でき、アミンまたはアルコールを作用させることにより、アミド及びエステルが得られることを明らかにしている。

第4章では、パラジウム触媒によりトリ(2-フリル)ゲルマンとハロゲン化アリールからアリールトリ(2-フリル)ゲルマンが生成することを見出している。さらに、得られたアリールトリ(2-フリル)ゲルマンは、パラジウム触媒とフッ

化テトラブチルアンモニウムの存在下、ゲルマニウム化合物ではほとんど例が無いクロスカップリング反応に利用できることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機ゲルマニウム化合物を用いる新規有機合成反応の開拓に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

(1)ラジカル開始剤の存在下、ゲルマニウムヒドリドが有機ハロゲン化物を効率良く還元することを見出し、この反応をラジカル環化反応、触媒反応、水中での反応に応用しており、有機スズ化合物の代替として、有機ゲルマニウム化合物が有用であることを明らかにしている。

(2)通常困難である内部オレフィンに対するラジカル付加反応がトリ(2-フリル)ゲルマンでは容易に進行することを見出している。また、シリルエノールエーテルに対してもトリ(2-フリル)ゲルマンは収率良く付加体を与え、得られた付加体を酸、あるいは塩基で処理することで立体選択的にオレフィンを合成することに成功している。シリルエノールエーテルはケトンから容易に調製が可能であり、シリルエノールエーテルに対するトリ(2-フリル)ゲルマンの付加と、これに続くシロキシ基とゲルミル基の脱離反応は、ケトンからの立体選択的なオレフィン合成法となる。

(3)アルデヒドとトリ(2-フリル)ゲルマンの混合溶液に対し、触媒量の塩基を作用させることにより、種々の官能基を持つ α -ヒドロキシゲルマンを簡便に得ることに成功している。 α -ヒドロキシゲルマンは容易にアシルゲルマンに変換でき、アミンまたはアルコールを作用させることにより、アミド及びエステルが得られることを明らかにしている。

(4)パラジウム触媒によりトリ(2-フリル)ゲルマンとハロゲン化アリールからアリールトリ(2-フリル)ゲルマンが生成することを見出している。さらに、得られたアリールトリ(2-フリル)ゲルマンは、パラジウム触媒とフッ化物イオンの存在下、ゲルマニウム化合物ではほとんど例が無いクロスカップリング反応に利用できることを明らかにしている。

本論文は、有機ゲルマニウム化合物を用いた新規有機合成反応についての成果をまとめたものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。