

氏名	白 藤 民 雄 しら ふじ たみ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 324 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Transition Metal-Promoted Organic Reactions -Dehalogenation, Carbenoid Reaction and Cyclopropene- Cleavage (遷移金属を用いる有機合成に関する2, 3の研究, とくに脱ハロゲン ン反応, カルベノイド反応, シクロプロペンの環開裂について)
論文調査委員	(主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 松 浦 輝 男 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は遷移金属錯体を用いる有機合成, とくに脱ハロゲン反応, カルベノイド反応, シクロプロペンの環開裂に関する研究を取扱ったもので6章より成っている。

第一章は緒論および概要であり, まず著者が研究を始めた時点での歴史的背景と動機が述べてある。ついで各章研究結果の要旨, ならびにそれを通じてカルベン-金属錯体および類縁体の化学に関して得られた著者の新知見が簡単にまとめられている。

第二章では塩化銅 (I)・ジメチルスルホキシド系に見いだされた新しい脱ハロゲン反応が述べてある。基質としてジクロルジフェニルメタン, 臭化ベンザルを用いると, Wurtz 型縮合体であるテトラフェニルエチレン, トランス-スチルベンが好収率で生成することを発見し, そのほか各種ベンジル位, アリル位ハロゲン化物を脱ハロゲン反応させ縮合体を得ている。一方環状オレフィン-ジハロカルベン付加体を塩化銅・ジメチルスルホキシド系と反応させると3員環が開裂した環拡大生成物が生成する。環拡大の立体化学, 加溶媒分解を検討し, 反応機構を論じている。

第三章は塩化鉄 (II)・ジメチルスルホキシド系による有機ハロゲン化物の新規脱ハロゲン縮合が述べてある。ベンジル位, アリル位ハロゲン化物から脱ハロゲン縮合体が良好な収率で得られている。

第四章は高原子価金属塩によるジアゾ化合物の接触分解に関するものである。ジフェニルジアゾメタンをカルボン酸銅 (II)・水-ジメチルホルムアミド系で分解させるとベンズピナコール・ジエステル類が良好な収率で生成することを見いだしている。カルボン酸銅 (II)としてキレート構造をもつ酒石酸銅, サリチル酸銅を用いるとテトラフェニルエチレンやベンゾフェノン・アジンなどが生成する。各種金属酢酸塩 (Cr^{III} , Cu^{II} , Ag^{I} , Hg^{II} , Tl^{III}) を用いてジフェニルジアゾメタンを接触分解させると, 金属イオンの種類に応じてそれぞれ酸化段階の異なる生成物, ベンズピナコール・ジアセテート, ベンゾフェノン・ジアセテート, ベンズヒドリルアセテートが得られる。これら生成物の分布が金属イオンの還元電位に鋭く支配されることを見だし, 金属カルベン錯体を中間体と考えてその反応挙動をあきらかにした。

第五章ではこうして得られた新規物質ベンズピナコール・ジエステル類の熱分解ならびに光分解が述べられている。熱分解は 160° 付近で容易に進み、中央炭素-炭素結合が開裂してベンゾフェノンとベンズヒドリルエステルとなる。ベンズピナコール・ジアセテートをベンジルアルコール-ベンゼン中で熱分解するとイオン反応生成物である酢酸ベンジルが検出された。一方テトラヒドロフラン-ベンゼンあるいはトルエン中ではラジカル反応生成物である2-ジフェニルメチレンテトラヒドロフラン、ビベンジルが生成する。この一見矛盾する反応挙動を説明するため、中間体として「緊密なイオン-ラジカル対」を仮定し他の知見とも矛盾しない機構を提唱した。ベンズピナコール・ジエステルを光分解にかけると熱分解の場合と同じ挙動を示しベンゾフェノンとベンズヒドリルエステルが得られるが、ベンズヒドリルエステルはさらに光分解して脱炭酸体を与える。

第六章では高原子価金属塩によるシクロプロペンの環開裂について述べている。シクロプロペンには歪んだ炭素-炭素2重結合が存在するために容易に開環転位してカルベンないしその他の活性種の発生源になると考えられるので、この点について検討したものである。1, 3, 3-トリメチルシクロプロペンは酢酸水銀(II)と反応して1, 1-ジアセトキシ-2, 3-ジメチル-2-ブテンを単一の生成物として与えることを見いだした。酢酸タリウム(III)、四酢酸鉛を用いた場合にはこのほかに逆方向開環体も得られている。一方ベンゾシクロプロペンは酢酸水銀(III)と反応してビス(オルト-アセトキシメチルフェニル)水銀が単一の生成物として生成する。酢酸銅(II)あるいは酢酸銀(I)との反応では2量体である9, 10-ジヒドロフェナントレンが生成する。異性体9, 10-ジヒドロアントラセンは検出されなかった。開環方向に選択性がみられることより、シクロプロペンの炭素-炭素2重結合に金属酢酸塩が親電子付加しついで3員環が開環すると結論した。

論文審査の結果の要旨

有機遷移金属化合物は特異な反応性をもち、従来の化学では達成できなかった新しい合成手段を提供する。一方カルベンをはじめとする活性種はそれ自身合成中間体として有用であるが、金属との錯体化により反応の選択性が向上する。著者の研究は脱ハロゲン反応、カルベノイド反応、シクロプロペンの環開裂反応を中心とするもので、カルベンと遷移金属イオンとの錯体の関係する反応を一貫して取扱っており、各分野での先駆的成果を含んでいる。その要点を列挙するとつぎのようになる。

(1) 有機ハロゲン化物の脱ハロゲン縮合には各種0価金属またはその錯体がよく用いられている。著者は塩化銅(I)、塩化鉄(II)など低原子価金属塩も適当な配位子により錯体化されれば脱ハロゲン活性をもつことを見いだした。すなわちこれら低原子価金属塩をジメチルスルホキシドに溶解させて錯体化すると、ベンジル位あるいはアリル位ハロゲンの脱ハロゲンの縮合に有効であることを認めた。また環状オレフィン-ジハロカルベン付加体から環拡大生成物を得る道を開いた。

(2) カルベン反応の領域ではジフェニルジアゾメタンの高原子価遷移金属酢酸塩による接触分解を調べ、生成物の分布が用いる金属イオンの還元電位に支配されることをあきらかにした。またピナコールのエステル化が困難なため未知物質となっていたベンズピナコール・ジエステル類をはじめ取率良く製取することに成功している。

(3) 上記の新規物質ベンズピナコール・ジエステル¹の熱分解を検討し、その中心炭素-炭素結合の熱開裂がアシルラジカルの発生源として有効であることを認めた。あわせて光分解を検討して反応機構をあきらかにした。

(4) シクロプロペンは歪みのかかった炭素-炭素2重結合を分子内にもつためにその反応性が注目されている。著者は高原子価遷移金属酢酸塩との反応を検討し、金属イオンの親電子攻撃によりシクロプロペン環が容易に開裂することを見いだしている。開環方向ならびに生成物の選択性を検討しいくつかの新知見を得ている。

要するに本論文に収められた諸研究はいずれも遷移金属錯体を用いる有機合成およびカルベン化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであって、現にこの領域がますます活発な進展を続けている現状を考えると、その基礎を築く上に果たした功績は大きい。したがって学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。