

氏 名	片 桐 利 真 かた ぎり とし まさ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1108 号
学位授与の日付	昭 和 63 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	グ リ ニ ャ ー ル 反 応 の 機 構 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 丸 山 和 博 教 授 廣 田 襄 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の研究はグリニャール反応の反応機構に関するものである。グリニャール反応とは有機マグネシウム・ハロゲン化合物を用いて、炭素・炭素間結合を形成する合成反応の中でも最も基本的な反応の一つである。この反応の機構については、1900年にこの反応が発見されて以来、多数の研究者によって研究され乍ら、申請者の研究が始められるまでは、イオン反応であるか、ラジカル反応であるかについては、決定的な研究結果がなく、反応の複雑さ、多岐にわたることだけが強張された来た感があった。申請者の研究は、グリニャール反応が、有機合成反応に多用されること、他の有機金属化合物の諸反応の最も基本的な反応であることを背景に、グリニャール反応の機構の解明に真正面から取り組んだ研究である。

申請者は反応基質として、ベンジル、ベンゾフェノン誘導体、フルオレノン誘導体を用い、グリニャール反応の反応中間体の構造、および挙動を、ESR、紫外・可視分光などの分光学的な方法、ストップフロー法などの速度論的研究方法を用いて研究している。その結果、次の諸点を明らかにしている。

- 1) グリニャール反応は熱的な電子移動により開始される電子移動によって始まり、続いてアルキル又はアリールラジカルの移動によって終る段階的反応である。
- 2) 最初にグリニャール試薬からケトンへの電子移動によって生じる安定な反応中間ラジカル種は、グリニャール試薬から生じるラジカル・カチオン部分で会合した二量体構造を持っている。ケトンから生じる二分子のアニオン・ラジカルは二量体構造を持つジカチオンの周辺にクーロン力を以ってしばりつけられているが、かなりの自由度をもって動いている。
- 3) グリニャール付加反応において、アルキル又アリールラジカルの移動過程には、始めにケトンに電子を与えたグリニャール試薬の外に、もう一分子のグリニャール試薬の関与が必須である。

これらの研究結果が、検討したすべてのケトンについて、正しく当てはまることを見出し、電子移動の速度、アルキル移動の速度が、グリニャール試薬の種類、及びケトンの種類によって著しく異なることを定量的に測定している。

以上の研究結果を基に機構を提出したものである。

論文審査の結果の要旨

グリニャール反応は有機化学を学んだ者が誰一人として知らぬ人はないと言える程に良く知られ、また有機合成化学反応によく用いられる反応である。

しかしながら、実験室あるいは小規模実験は、多用されるこの反応が、工業的な大規模実験に用いられることが殆んど無いのは、その反応のコントロールが極めて行い難く、再現性、安全性の上で甚だ問題が多いからである。極めて用途の広いグリニャール反応が発明いらい約90年を経た今日に於いても、多数の研究者の努力にも拘らず、その全貌が明らかにされないまま論争が続けられて来たのも、反応の複雑性、多岐にわたること、少量の爽雜他原子の効果の多面性の現れに他ならない。

申請者は、極めて純度の高いマグネシウム金属から作製したグリニャール試薬を用い、近代的な物理化学的手法を駆使して、反応中間体の構造を追求すると共に、その消長を測定し、グリニャール試薬から、ケトンへの電子移動速度、ならびに安定反応中間体上で起るアルキル又はアリアルラジカルの移動速度を定量的に求め、これら二つの反応の速さが、グリニャール試薬の種類、ケトンの構造によって広汎に変化することを明らかにしたことは特筆大書すべきことである。その他、申請者が研究の結果、明らかにしたことは次の点である。

- 1) グリニャール反応はグリニャール試薬からケトンへの電子移動で開始され、段階的に続くアルキル又はアリアルラジカルの移動で完結する。
- 2) 反応中間に生成する極めて安定なラジカル中間体は二量体構造によって安定化されている。
- 3) 安定中間体ラジカル上で起るアルキル又はアリアルラジカルの移動（付加反応の完結）には他のグリニャール試薬の関与が必要である。

以上のような実験結果、反応の速度論的な解析、によってグリニャール反応の機構を提出している。

申請者の研究は、グリニャール反応の複雑性、多岐なる事的一端を解明したに過ぎぬとも言えるが、今迄どの研究者達も踏み込むことの出来なかったグリニャール反応の内奥に近代的物理化学的研究手法をもって立入り、その真実を明らかにし得たことは、今後のグリニャール反応の全容解明に向けての極めて有力な一つの指針を与えたものと言うことができる。

したがって、本研究の成果は理学博士の称号を与えるに十分な価値をもつものと判断した。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関する研究分野について試問した結果、合格と認めた。