

氏 名	近 藤 忠 夫 こん どう ただ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 331 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 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 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	New aspects of ferrocene chemistry: Some reactions of ferricenium ion intermediates (フェロセンの化学-フェリセニウムイオンを中間体とする新しい 二、三の反応に関する研究-)
論文調査委員	(主 査) 教 授 熊 田 誠 教 授 松 浦 輝 男 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機ケイ素原子団あるいは有機ゲルマニウム原子団を置換基として有するフェロセン誘導体の合成とそれらがフェリセニウムイオンを中間体として進行する新しいタイプのソルボリシスについて研究して得た結果を骨子とし、さらに一、二の関連反応について得た結果をも加えてまとめたもので、序論と3編8章の本論および結論から構成されている。

序論ではフェロセンの化学の歴史的背景が要領よくまとめられ、本論文の目的と概要が簡潔に述べられている。

第1編ではフェロセン環にオルガノシリル基またはオルガノゲルミル基がケイ素またはゲルマニウムにより直接結合したシリルならびにゲルミルフェロセンに関する研究をまとめている。

第1章においては、主としてM-M 結合（以下 $M=Si$ または Ge ）を含む新しい21種のオルガノシリルおよびオルガノゲルミルフェロセンの合成方法とそれらの物理的性質ならびに 1H NMR のデータについて記述し、特に、1,1'-（テトラメチルジシラニレン）フェロセンおよびそのゲルマニウム類縁体の NMR スペクトルは炭素類縁体で観察されるような異常性を示さぬことを指摘し、これを C-C 結合に比して結合が長いことに帰している。

第2章では、上で得た M-M 結合を含む置換基を有する13種のフェロセン誘導体について大気中での酸触媒アルコリシスを研究した結果、次の新しい事実を明らかにしている。すなわち、アルコール中の塩化水素の濃度が低い場合（ ~ 0.053 M）には脱金属プロトン化反応はほとんど起こらず、もっぱら M-M 結合のアルコリシスが起こり、出発物質に応じて、多くの場合 1,3-ジフェロセニルあるいは 1,1'-フェロセニレンジシロキサン（またはゲルモキサン）を生成する。そしてこの反応には大気中の酸素とアルコールに溶けた酸の両者が必須であることを確め、M-M 結合を有するフェリセニウムイオンが中間に形成されることを提案している。

第3章では、環上に直接 M-M 置換基が結合した11種のフェロセン誘導体を酸素不在下において塩化

鉄(III)またはフェリセニウムテトラクロフェレートとともにアルコール中で処理すると第2章で述べたのと同じ生成物が得られ、かつ1つの M-M 結合のアルコリスンについて2当量の上記酸化剤が消費されることを観察し、この反応は明らかにフェリセニウムイオンを中間に形成し、これが強い電子吸引基のために隣接する M-M 結合が容易にアルコールの求核的攻撃を受けた結果の切断であると考え、最も確からしい反応機構を提出している。なお反応系内に酸素が存在すれば M-M 結合のアルコリスンは上記酸化物の触媒量で十分に進行するし、フェロセンは酸性条件下では容易にフェリセニウムイオンに酸化されるので、第2章で述べた酸触媒アルコリスンも同じ反応機構で進むものと結論している。

第2編では、有機ケイ素原子団あるいは有機ゲルマニウム原子団が炭素を介してフェロセン環に結合した各種の化合物を合成し、それらが適当な酸化剤によってフェリセニウムイオンを中間に形成して進行する新しい興味あるいくつかの反応についてまとめている。

第4章では、9種のシリルまたはゲルミルメチルフェロセンについて、ルイス酸および鉄(III)イオンの存在下におけるメタノリシスを研究し、ルイス酸の場合はメチルフェロセンを、一方、鉄(III)イオンの場合にはフェロセニルメチル・メチル・エーテルの生成することを明らかにしている。そして後者の反応については反応機構を解明するために、いくつかの適切な化合物について相対反応速度を求め、またポーラログラフによる研究を行なっている。その結果、フェロセニルメチル・メチル・エーテルの生成はフェリセニウムイオン中間体がまず形成され、その結果いったんフェリセニルメチル陰イオンが生成し、これが迅速な分子内酸化還元を受けた後さらにもう1電子の酸化が起ってフェロセニルメチル陽イオンとなり、これがメタノールと反応した結果としている。なお、塩基触媒による C-M 結合の M における求核的切断は通常 $M=Si$ のときのほうが $M=Ge$ のときよりはるかに早い、上記フェロセニルメチル・メチル・エーテルの生成はゲルマニウム化合物のほうが早い。これはフェリセニルメチル基がきわめて良好な脱離基であるため、反応の遷移状態が通常の求核置換のそれとは異なるためであるとしている。

第5章では、適切な酸化剤による酸化によって生成する α -フェロセニルベンジルラジカルは遊離に、ある時間存在しえて、互いに結合し 1,2-ジフェロセニル-1,2-ジアリールエタンを好収率で与えることを明らかにしている。すなわち、たとえば $[\alpha$ -(トリメチルシリル)ベンジル]フェロセンと p-メチル- α -フェロセニルベンジル・メチル・エーテルを塩化水素を含むメタノール中で処理すると3種の 1,2-ジフェロセニル-1,2-ジアリールエタンが統計的な比率で生成することを NMR ならびに質量スペクトルに基づいて決定し、この結果を2種の α -フェロセニルベンジルラジカルの結合に帰している。

第6章では 1-exo-および 1-endo-トリメチルシリル-2,3-フェロセノインデンの合成とそれらの塩化鉄(III)存在下におけるメタノリシスの立体化学に関する研究を述べている。すなわち、1-endo-メトキシ-2,3-フェロセノインデンを金属リチウムで処理した後トリメチルクロシランと反応させると 1-exo-トリメチルシリル-2,3-フェロセノインデンが単一物質として生成し、これを n-ブチルリチウムで処理すると endo 体に異性化する。これら両異性体とも塩化鉄(III)/メタノールで処理すると 1-exo-メトキシ-2,3-フェロセノインデンが生成することを、各生成物の 1H NMR スペクトルに基づいて明らかにし、反応の機構についても論及している。

第3編は、ケイ素やゲルマニウムを含まない数種のフェロセン誘導体の新しい合成法をまとめたもので

ある。

第7章では、フェロセニルアセトニトリルが塩化鉄(Ⅲ)の存在下においてメタノール、エタノールあるいは水と反応してそれぞれ α -メトキシ-, α -エトキシ-, α -ヒドロキシ-フェロセニルアセトニトリルを生成するという反応について述べ、これまでに挙げた諸例と同様、中間にフェリセニウムイオンを形成して反応が進行するという機構を提出している。

第8章では、ヨウ化(フェロセニルメチル)トリメチルアンモニウムをアセトニトリルあるいはプロピオニトリル中で亜硝酸ナトリウムで処理することにより、1段階でそれぞれ 3-フェロセニル-5-メチル(またはエチル)-1,2,4-オキサジアゾールを合成する方法について述べ、この反応は系内で中間に生成するフェロセンカルボニトリルオキシドとニトリルの間の 1,3-双極子環化付加であろうと推論している。

結論では、本研究の成果が簡潔にまとめられ、フェリセニル基に隣接する R_3M-MR_2 ($M=Si, Ge$), R_3M-CR_2 ($M=Si, Ge$) および $H-CH(CN)$ 結合は、フェリセニル基の強い電子吸引効果と酸化・還元性のために、きわめて容易にアルコリスス(または加水分解)を受けるのであると結んでいる。

論文審査の結果の要旨

フェロセンは1951-1952年に発見されたいわゆるサンドイッチ型有機遷移金属化合物の最初のもので、2つのシクロペンタジエニル環が上下から鉄原子をはさんで構成された熱的にきわめて安定な物質である。その新規な構造と芳香族性が確立されるや否や、多数の研究者がこれに興味をもつとともに、有機金属化学全般の飛躍的な発展の契機ともなった。

フェロセンの熱安定性、酸化還元性、その他の性質に着眼してこれを主鎖に、あるいはペンダントグループとして含む各種の高分子化合物の合成が試みられ、またフェロセンおよびその誘導体には潤滑油や高分子物質の耐酸化剤を始めとしたいろいろな用途が考えられている。ケイ素やゲルマニウムをフェロセン核とともに主鎖に含めた高分子化合物もこれまでにいくつか報告されてはいるが、まだ研究の域を出ていない。

本論文は、ケイ素やゲルマニウムを置換基としてもつフェロセンの基本的な化学的性質を明らかにする研究の途上、著者によって発見された主としてフェリセニウムイオン(フェロセンの1電子酸化によって比較的容易に形成される)を中間体とする数種の反応に関するもので、序論、本論(3編8章からなる)および結論より構成されている。本研究で得られた主な成果を列挙するとつぎのとおりである。

1) ペンタメチルジシラニルフェロセン、1,1'-ビス(ペンタメチルジシラニル)フェロセンおよびこれらのゲルマニウム類縁体のような化合物を新しく多数合成し、それらの $M-M$ 結合(M はケイ素および/またはゲルマニウム; 以下同様)が大気中、微量の塩化水素を溶かしたメタノールあるいはエタノールによって容易にアルコリススを受け、多くの場合、1,3-ジフェロセニル-あるいは 1,1'-フェロセニレンジシロキサン(またはゲルモキサン)を高収率で与えることを見出し、この反応が中間にフェリセニウムイオンを形成するという機構を提出した。

2) 上記の機構を更に強く裏付けるために、 $M-M$ 置換フェロセンを酸素の不在下において塩化鉄(Ⅲ)とともにアルコール中で処理し、上述の場合と同じ生成物を高収率で得るとともに、1つの $M-M$ 結合

のアルコリスに対して2当量の塩化鉄(Ⅲ)が必要なことを観察して、反応は明らかにフェリセニウムイオンを中間に形成しこれが強い電子吸引基であるため隣接の M-M 結合をアルコールの求核的攻撃に対して敏感にする結果であると結論した。酸素存在下においては、M-M 結合のアルコリスは触媒量の塩化鉄(Ⅲ)によって容易に進行することも確めている。

3) 多数のシリルおよびゲルミルメチルフェロセンを合成してこれらのルイス酸および鉄(Ⅲ)イオンの存在下におけるメタノリスを研究し、前者ではメチルフェロセンが、後者ではフェロセニルメチル・メチル・エーテルが高収率で生成することを明らかにした。後の反応は通常の有機ケイ素およびゲルマニウム化合物には例をみない反応であるが、著者はこの場合もフェリセニウムイオン中間体を考え、きわめて合理的な機構によって説明している。

4) 適切な酸化剤による酸化によって生成する α -フェロセニルベンジルラジカルはある寿命をもって遊離に存在することができ、互いに結合して 1,2-ジフェロセニル-1,2-ジアリールエタンを高収率で形成することを明らかにし、この反応に対してもフェリセニウム中間体の生成と分子内酸化還元過程による遊離ラジカルの生成を含む機構を提出している。

5) 1-exo-および 1-endo-トリメチルシリル-2,3-フェロセノインデンの合成とそれらの塩化鉄(Ⅲ)存在下におけるメタノリスの立体化学を確立し、反応機構に論及している。

6) フェロセニルアセトニトリルもアルコール中、塩化鉄(Ⅲ)の存在においてフェリセニウムイオンを経て容易に α 水素がアルコキシル基で置換されることをみいだした。

7) 3-フェロセニル-5-メチル(またはエチル)-1,2,4-オキサジアゾールの簡単な1段合成法を発見し、合理的な反応機構を提出した。

以上を要するに本論文は、従来ほとんど類似の研究のなかったケイ素またはゲルマニウム置換フェロセンの、フェリセニウムイオン中間体の生成と分子内酸化還元過程を経て進行するソルボリスを合成化学的ならびに反応機構論的に新しく合成した多数の化合物を用いて研究を行ない、多くの重要な知見を得て、フェロセンの化学のなかに新しい分野を開いたものであって学術上のみならず実際上にも貢献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。