

氏 名	にし かわ とし ひろ 西 川 敏 広
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2359 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 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 Reaction with Organomanganate and Organochromate Reagents (マンガン及びクロムのアート錯体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 村 上 正 浩

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、マンガン及びクロムのアート錯体を用いた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る。有機金属アート錯体は求核反応性や、アルキル基の1,2-転位反応に焦点を絞って研究されてきた。しかし、炭素-炭素多重結合との反応性については、銅アート錯体のアセチレン結合への付加の例があるものの、系統だった研究は行われていない。そこで、今までほとんど研究されていなかった遷移金属アート錯体の炭素-炭素多重結合との親和性を主眼において、新規な有機合成反応の開発を行ってきた。その結果、マンガン、クロムをアート錯体化することにより、これらの金属の新しい反応性を引き出し、従来の反応剤では達成できなかった反応を開発することに成功した。本論文は緒論を含めて5章からなっている。

緒論では、マンガン及びクロム反応剤についての歴史的背景について説明している。さらに本論文で焦点を当てているマンガン及びクロムのアート錯体による反応の概略について述べている。

第1章ではマンガンアート錯体を用いたマンガン-アルキン錯体の生成とその合成中間体としての利用について述べている。THF中、アルキンにマンガンのアート錯体を作用させると、マンガン-アルキン錯体が生成する。マンガン-アルキン錯体は1,7-ジインと $[2+2+2]$ 環化反応により、ベンゼン誘導体を生成する。また、マンガン-アルキン錯体を利用したアレニルマンガン、プロパルギルマンガン反応剤の調製法の開発も行っている。これらの反応剤はアルデヒドと反応し、対応する付加体を良好な収率で得ることができる。マンガン-アルキン錯体、マンガン-アルケン錯体を經由する骨格変換反応についても述べている。この反応は触媒量の塩化マンガン(II)の共存下にも進行する。

第2章ではマンガンアート錯体によるアレンに対する位置選択的アリルメタレーション反応について述べている。この反応は、触媒量の塩化マンガンを用いても、収率良く進行する。アリルメタレーション反応で生成した金属種をさらに種々の求電子剤との反応に利用することもできる。本反応はアレンとアリル基の炭素-炭素結合生成反応の後に、さらに様々な官能基を導入することができる。アリルメタレーション反応を進行させた後に、酸素を作用させるとジアリル化体を得ることができる。

第3章ではクロムアート錯体を用いた1,6-ジインの環化反応について述べている。1当量の塩化クロム(III)と4当量のメタリルグリニャール反応剤から、テトラメタリルクロムアート錯体を調製する。ここに、1,6-ジインを加えると、ビシクロ骨格をもつ1,3-シクロヘキサジエン誘導体を良好な収率で得ることができる。この反応は触媒量の塩化クロム(III)の共存下でも進行することを明らかにしている。触媒量の塩化クロム(III)による反応によって生成したアルキルマグネシウム種を種々の求電子剤と反応させると、それぞれ良好な収率で付加体を得ることができる。本反応は、アリル金属反応剤による $[2+2+2]$ 環化付加反応を触媒量の遷移金属存在下で実現した初めての例であり、1,6-ジインから1,3-シクロヘキサジエン誘導体を合成できる極めて優れた反応である。

第4章ではクロムアート錯体を用いた1,6-エンインの環化反応について述べている。クロムアート錯体に1,6-エンイン

を作用させると、クロム原子上のメタリル基の導入を伴った環化体が収率良く得られる。本反応は、メタリル基、1,6-エンイン、求電子剤の三成分をone-potで連結することができる。これより、本反応を用いることで種々の官能基を持つテトラヒドロフラン誘導体、ピペリジン誘導体を簡便に合成することができる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、マンガン及びクロムのアート錯体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) マンガンアート錯体によるマンガン-アルキン錯体の調製とその利用について研究を行っている。マンガン-アルキン錯体と1,7-ジインは $[2+2+2]$ 環化反応により、ベンゼン誘導体を生成する。また、マンガン-アルキン錯体を利用したアレニルマンガン、プロパルギルマンガン反応剤の調製法について検討を行っている。マンガン-アルケン錯体を經由するアリルマンガン反応剤の調製にも成功している。マンガン-アルキン錯体、マンガン-アルケン錯体を利用した骨格変換反応の開発も行っている。

(2) テトラアリルマンガンアート錯体をアレンに対し作用させると、位置選択的にアリルメタレーション反応が進行することを見いだしている。この反応は、触媒量の塩化マンガンを用いても、収率良く進行する。さらに、アリルメタレーション反応で生成した金属種をさらに種々の求電子剤との反応に利用できることも明らかにしている。また、空気中の酸素を作用させることにより、ジアリル化体を得ることに成功している。

(3) クロムアート錯体と1,6-ジインとの反応について研究を行っている。1,6-ジインにテトラメタリルクロムアート錯体を作用させると、ビシクロ骨格をもつ1,3-シクロヘキサジエン誘導体が得られる。本反応は、アリル金属反応剤による $[2+2+2]$ 環化付加反応を触媒量の遷移金属存在下で実現した初めての例である。また、生成した金属種をさらに炭素鎖生成反応に利用することにも成功している。

(4) メタリルクロムアート錯体を用いる1,6-エンインの環化反応について研究を行っている。本反応は、メタリル基、1,6-エンイン、求電子剤の三成分をone-potで連結することができる。その結果、種々の官能基を持つテトラヒドロフラン誘導体、ピペリジン誘導体を簡便に合成することに成功している。

以上、要するに本論文はマンガン及びクロムの遷移金属錯体による炭素-炭素多重結合の新しい反応様式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、実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16年1月21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。