

氏 名	山 本 和 義 やま もと かず よし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 456 号
学位授与の日付	昭 和 51 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 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	REACTIONS OF 1, 3-DIENES AND ALLYLIC COMPOUNDS BY TRANSITION METAL COMPLEXES (遷移金属錯体による 1, 3-ジエンとアリル化合物の反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 熊 田 誠 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は遷移金属錯体を触媒としてジエンとアリル化合物とを反応させる研究について述べたもので4編より成っている。

第1編はニッケル錯体によるブタジエンのオリゴマーやポリマーの生成の研究について述べている。二価のニッケルに NaBH_4 や RONa などを還元剤として用いると 2-メチレンビニルシクロペンタンや n-オクタトリエンを生ずることが見出された。このとき還元剤の量を多くすると前者を、少いと後者を生じる。また、溶剤としてアルコールを用いると後者の鎖状ダイマーを生じる。この反応はゼロ価のニッケルやそれとアルコールより生じる水素化ニッケルが触媒種となるもので、この水素化ニッケルの安定性により水素移動や二重結合の挿入反応が起り、鎖状ダイマーや五員環ダイマーを生じるものと説明している。

第2編はニッケル触媒によるブタジエンとアルコール、アミンやチオアルコールとの反応について述べている。ゼロ価のニッケルにアルコキシドを減らしてアルコールと反応させるとブタジエンおよびブタジエンの鎖状二量体の 2 又は 1 の位置にアルコシル基の付加した生成物がかなりの収率で得られることを見出した。この反応は最初ブタジエンのカップリングにより生じるビス- π -アリルニッケルが中間体と生じるものと予想されるが、事実塩化オクタジエニルとゼロ価ニッケルより生じるビス- π -アリルニッケルクロリドとアルコールの反応でも同様の生成物が生じることが確められた。

同様の反応をアミンについて行い、このときも酸を共存させるとブタジエンの 2-の位置にアミンが付加し、酸が少いとブタジエンのダイマー、にアミンが付加したものが得られる。しかし酸が全然ないと反応は起らない。この反応の機構は酸があるときは水素化ニッケルができ、これにブタジエンが挿入されるが、酸が少いときはその前にブタジエンのカップリングが起るためである。

チオアルコールの場合も全く同様にブタジエンの 2 の位置にチオアルコールが付加する。しかし、硝酸ニッケル- NaBH_4 系では 1 位に付加が起る。いずれも水素化ニッケル結合にブタジエンが挿入されて π -アリル中間体ができる。

ゼロ価ニッケルを用いてブタジエンとグリニヤール試薬を反応させるとブタジエンのダイマーにグリニヤール試薬が付加して、例えば 6-フェニル-2, 7-オクタジエニルマグネシウムを生じる。

第3編はアリル基の移動反応に関する研究について述べている。アリルエーテルなどのアリル化合物はゼロ価ニッケル触媒の存在下でアミンと反応して好収率でアリルアミンに転化する反応を見出した。また、アリルアルコールはアリルエーテルに、高温ではプロピオンアルデヒドになる。これらの反応は π -アリル中間体を通して進む。

鉄カルボニルを触媒とするとジアリルエーテルなどは 1, 4 ジエニルアミンに、ジアリルアミンは置換ピリジンに転化することを見出した。これらはまずアリル化合物がビニル化合物を中間体としてクライゼン型の転位を起して進む。

第4編ではブタジエンとシッフ塩基との反応について述べている。パラジウム錯体の存在下でジビニルピペリジエンを生ずることを見出した。

論文審査の結果の要旨

ブタジエンとニッケルや鉄の錯体で環状や鎖状のオリゴマーができることは既に報告されているが、種々の異性体の生ずる原因については必ずしも明らかではなかった。著者は二価のニッケル塩に還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを加えた系で、還元剤の量を少くすると五員環ダイマーを、多くすると鎖状のダイマーを生じることを見出した。中間体にブタジエンダイマーのビス- π -アリルニッケルを生じ、これにアルコールなどが反応して生じる中間体が水素移動や二重結合の挿入反応を引き起すとして説明した。アルコールを多くすると、ブタジエンやそのダイマーの 2 の位置にアルコールが付加する。同様にアミンやチオアルコールも付加する。この反応は π -アリルニッケル錯体を中間体とするもので、他のアリル化合物もアミンやアルコールと反応し、いわゆるアリル転位反応を起すので合成反応として興味がある。鉄やパラジウム錯体を用いるときはピリジンやピペリジン誘導体をつくることもできる。主な結果をあげると、

1. 二価のニッケル塩-NaBH₄ 系では NaBH₄ を多くするとブタジエンより鎖状ダイマー、少くすると五員環ダイマーを生じる。
2. アルコールやアミン、チオアルコールの存在下ではブタジエンやその鎖状ダイマーの 2 または 1 の位置に付加した生成物ができる。これらは π -アリル又はビス- π -アリル中間体との反応と考えられる。
3. ニッケル錯体を用いるアリルエーテルとアミンとの反応でアリルアミンを、アリルアルコールよりジアリルエーテルなどが収率より出来、いわゆるアリル基の転位反応ができる。
4. 鉄錯体を用いるアリルエーテルとアミンの反応で 1, 4 ジエニルアミンを、ジアリルアミンの反応で置換ピリジンができる。
5. パラジウム錯体を用いるブタジエンとシッフ塩基との反応でジビニルピペリジンができる。
6. ニッケル錯体を用いる反応でグリニヤール試薬がブタジエンに容易に付加する。

以上のようにニッケル錯体などで起るブタジエンの二量化反応を水素化ホウ素ナトリウムで制御し、またブタジエンにアルコール、アミン、チオアルコール、グリニヤール試薬などを付加したり、ブタジエン

ダイマーに付加した化合物をつくる反応や、アリル転位反応など合成化学的に価値ある多くの反応を見出した。これらは学術上のみならず工業上にも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。