

氏 名	唐 軍
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1833 号
学位授与の日付	平成 11 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 New Efficient Reactions Promoted by Organomanganese Reagents (有機マンガンの反応剤を用いる新しい効率的な反応に関する研究)
	(主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 内 本 喜 一 朗 教 授 檜 山 爲 次 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は最近まで有機合成にあまり利用されることのなかったマンガンの焦点を当て、種々のマンガンの塩から新しい有機マンガンの反応剤を調製し、それを用いた効率的な有機合成反応の開拓について研究したものである。マンガンの炭素-炭素多重結合との特異な相互作用を利用し、有機マンガンのアート錯体型反応剤を用いた炭素-炭素多重結合を有する化合物の高立体選択的変換反応を実現することに成功しており、緒論を含めて6章よりなっている。

緒論では、有機合成反応におけるマンガンの現在までの利用法について概観し歴史的背景について説明するとともに、本研究で焦点をあてている有機マンガンのアート錯体型反応剤の特徴について述べている。

第1章ではマンガンの塩触媒を用いるアリルグリニャール反応剤によるアセチレン化合物の高立体選択的アリルマグネシウム化反応について記述している。また、この反応の反応機構についての研究の過程で、テトラアリルマンガンのアート錯体型反応剤がホモプロパルギルアルコール誘導体のアリルマンガンの化に非常に有効に働くことを見いだしている。生成したアルケニルマンガンの種は求電子剤と反応させることにより更なる炭素-炭素結合生成反応に利用することができることも明らかにした。この反応によりホモプロパルギルアルコール誘導体から三置換および四置換オレフィンを高立体選択的に合成することに成功している。

第2章では、アリルマンガンのアート錯体と炭素-炭素多重結合をもつ化合物との反応について研究し、ジエン化合物の[2+2+3]環化反応を見いだしている。この反応では一段階の反応で5員環と7員環の融合したビシクロ化合物が一挙に生成する。7員環の効率的な合成法は例が少なく、本反応は新規な7員環合成法を提供することになる。また、エンイン、ジエン類を用いた場合についても検討した結果、マンガンのサイクル中間体を經由する5員環生成反応が進行することを見いだしている。

第3章では、有機スズ化合物とマンガンのアート錯体とのスズ-マンガンの交換反応によるアリルマンガンの並びにスタニルマンガンの反応剤の新規調製法について述べている。さらに得られたアリルマンガンの反応剤やスタニルマンガンの反応剤を用いてエポキシドや不飽和ケトンとの反応について検討し、効率的にアリル基やスタニル基を導入することに成功している。また、プロパルギルアルコール類とスタニルマンガンの反応剤との反応では、炭素-炭素三重結合に対するスタニルマンガンの化が進行することを見いだしている。加えて中間体であるアルケニルマンガンの種からの還元的脱離反応によりアセチレン結合の立体選択的スタニルアルキル化を実現し、合成中間体として有用な四置換ビニルスズ化合物の合成に展開している。

第4章では、塩化マンガンの塩化リチウム錯体を金属マグネシウムによって還元することにより、高活性零価マンガンの種が生成することを明らかにしている。その利用として、この高活性低原子価マンガンの化合物がヨードアルケン類のラジカル化反応に非常に有効であることを示し、5員環ラクトン類の合成に応用している。また、この高活性零価マンガンの種は特にタンデムラジカル環化反応に有効であることを明らかにし、ビシクロ化合物の効率的構築を実現している。

第5章ではシリルマグネシウム反応剤による塩化マンガンの触媒共存下のアルキンおよびジエンのシリルマグネシウム化に

について研究している。塩化マンガン触媒によりシリルマグネシウム反応剤のアルキンおよびジエンへの付加が効率的に起こることを明らかにしている。特にジエンとの反応で生成するアリル型マンガン反応剤と求電子剤との反応で、反応温度によりその反応の位置選択性を制御し、2種の異なる化合物を作り分けることができることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は最近まで有機合成にあまり利用されることがなかったマンガンを焦点を当て、種々のマンガンの塩から有機マンガン反応剤を調製し、マンガンと炭素-炭素多重結合との特異な相互作用を利用した効率的な有機合成反応の開拓について研究したものであり、主な成果は次の通りである。

- (1) マンガン塩触媒とアリルグリニャール反応剤、およびアリルマンガンアート錯体を用いてアセチレン化合物の高立体選択的アリル化反応が進行することを明らかにした。生成したアルケニルメタル中間体を用いて三置換および四置換オレフィンを高立体選択的に合成することに成功した。
- (2) アリルマンガンアート錯体を用いるジエン化合物の新規 $[2+2+3]$ 環化反応を見いだした。この反応により一段階の反応で5員環と7員環の融着したビシクロ骨格を一挙に構築できることを示した。
- (3) 有機スズ化合物とマンガンアート錯体とのスズ-マンガン交換反応によるアリルマンガンならびにスタニルマンガン反応剤の新規調製法を開発し、合成中間体として有用な四置換ビニルスズ化合物の合成に展開した。
- (4) 高活性零価マンガン種の新規調製法を開発し、ヨードアルケン類のラジカル環化反応に利用することによってその有効性を示した。
- (5) 塩化マンガン触媒によるアルキンおよびジエンのシリルマグネシウム化反応を開発した。またジエンとの反応で生成するアリル型マンガン反応剤と求電子剤との反応の位置選択性を温度により制御できることを明らかにした。

以上、要するに、本論文は有機マンガンアート錯体を用いる炭素-炭素多重結合を有する化合物の新しい変換反応を開発したものであり、その成果は、学術上、實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11年2月1日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認めた。