

氏 名	かき 柿 屋 ひろ 博 忠
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2124 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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 Reactions with Organomanganese Reagents (有機マンガンの反応剤を用いる新規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 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、最近まで有機合成に利用されることのなかった有機マンガンの反応剤に焦点をあて、特にマンガンの錯体を中心にこれらの反応剤を用いる有機合成反応の開拓について研究したものである。マンガンの錯体と脱離基を有する有機ハロゲン化物との反応でハロゲン—金属交換とそれによって生成したマンガンの錯体上のアルキル基の1,2-転位をうまく組み合わせて種々の有機合成反応に利用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、有機マンガンの反応剤の調製法およびその特徴について概観し、また有機合成における金属錯体の利用法について述べている。

第1章では、マンガンの錯体と *gem*-ジブロモシクロプロパンや2-ヨードベンゾフランとの反応について記述している。*gem*-ジブロモシクロプロパンにトリアルキルマンガンの錯体を作用させると、アルキル化されたシクロプロピルマンガンの種が生成し、これを種々の求電子剤で捕捉することに成功している。また、この反応は触媒量の塩化マンガンの存在下 Grignard 反応剤を作用させても効率よく進行し、対応するシクロプロパンが得られることも明らかにしている。次に、マンガンの錯体を用いたベンゾフランの開環反応について検討しており、2-ヨードベンゾフランにマンガンの錯体を作用させると、マンガンの錯体上のアルキル基が導入された E 体の2-(1-アルケニル)フェノールが生成することを見いだしている。さらに、この反応が塩化マンガンの量を触媒量に減じても進行し、この場合、溶媒として Et₂O を用いると、高収率で生成物が得られることを明らかにしている。そして、反応系中で生成していると考えられるアルケニル金属種を種々の求電子剤で捕捉することに成功しており、また求電子剤として二酸化炭素を用いるとクマリン誘導体が得られることも見いだしている。

第2章では、マンガンの錯体とトリアルキル(ジブロモメチル)シランや1,2-ビス(ジブロモメチル)ベンゼンとの反応について記述している。ジブロモメチルシランとマンガンの錯体との反応では E 体のアルケニルシランが高収率で得られることを明らかにしている。さらに、触媒量の塩化マンガンの存在下 3 当量の Grignard 反応剤を用いて、アルケニルシランを得ることに成功している。また、1,2-ビス(ジブロモメチル)ベンゼンにアリールマンガンの錯体を作用させると、1,2-ジアリール-1,2-ジヒドロベンゾシクロブテンが得られることを見いだしている。このベンゾシクロブテン誘導体は、Diels-Alder 反応の有用な合成中間体であり、また他の方法で合成することも容易ではないので、本反応はベンゾシクロブテン誘導体の新しい合成法を提供するものである。

第3章では、マンガンの錯体と β 位に脱離基を有する1,1-ジブromoアルカンや1,1,1-トリブromoアルカンとの反応について研究し、三置換や四置換などの多置換アルケン合成に成功している。トリブromoアルカンの反応では、一段階でマンガンの錯体上のアルキル基が2つ導入されたアルケンが生成しており、本反応が多置換アルケン合成に有用であることが示されている。

第4章では、1,3-ジハロプロペンにトリアルキルマンガンの錯体を作用させた後、アルデヒドを加えると3成分カ

カップリング体であるホモアリルアルコールが生成することを見いだしている。

第5章では、塩化マンガンと塩化リチウム錯体を金属マグネシウムで還元することによって生成する活性化マンガンを用いて、有機ハロゲン化物から直接有機マンガン反応剤を調製することについて記述している。臭化アリルや α -ハロエステルなどの有機ハロゲン化物とアルデヒドなどのカルボニル化合物の THF 溶液に、活性化マンガンを作用させると対応する付加体が生成することを明らかにしている。また、基質として分子内にケトン部位をもつハロゲン化アリールを用いると分子内環化反応が進行し、環化体が生成することを見いだしている。

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有機マンガン反応剤に焦点をあて、この反応剤を用いた新しい合成反応の開拓について研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. *gem*-ジプロモシクロプロパンにマンガンアート錯体を作用させると、アルキル化されたシクロプロピルマンガン種が生成し、これが種々の求電子剤で捕捉できることを明らかにしている。また、2-ヨードベンゾフランを用いるとフラン環の開環反応が進行し *E* 体の2-(1-アルケニル) フェノールが生成することを見いだしている。

2. (ジプロモメチル) シランにマンガンアート錯体を作用させると、*E* 体のアルケニルシランが高立体選択的かつ高収率で得られることを見いだしている。そして、1,2-ビス(ジプロモメチル) ベンゼンとアリールマンガンアート錯体との反応により、アリール基が2つ導入されたベンゾシクロブテンを簡便に得ることに成功している。

3. β 位に脱離基を有するジプロモアルカンやトリプロモアルカンにマンガンアート錯体を作用させることで三置換および四置換アルケンを合成することに成功している。

4. マンガンアート錯体に1,3-ジハロプロペンを用いて作用させ、その後アルデヒドを加えるとホモアリルアルコールが得られることを見いだしている。

5. 活性化マンガンと種々の有機ハロゲン化物とから直接有機マンガン反応剤を調製し、この反応剤の反応性を明らかにしている。また、分子内にケトン部位をもつヨウ化アリールを用いて分子内環化反応にも成功している。

以上、本論文はマンガンアート錯体などの有機マンガン反応剤を用いる有機合成反応の開拓についての研究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14年1月25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。