

氏 名	宇 すぎ 杉 しん 真 いち 一
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2357 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 Organogallium Compounds (有機ガリウム化合物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 吉 田 潤 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機ガリウム化合物を用いた新規合成反応の開発を目的として研究したものである。今まであまり用いられてこなかった、有機ガリウム反応剤を用いたラジカル反応と、塩化ガリウムを用いた反応について検討を行い、有用な反応を見いだしている。本論文は緒論を含めて6章よりなっている。

緒論では、ガリウム化合物の歴史的背景および、有機ガリウム化合物の調製法について概観し、また有機合成における有機ガリウム化合物および塩化ガリウムの利用法について述べている。

第1章では、アリルガリウム反応剤を用いた α -ハロカルボニル化合物のラジカル的アリル化反応について記述している。THF中、0℃で α -ハロカルボニル化合物に対し、アリルガリウム反応剤とラジカル開始剤を作用させると、アリル化反応が収率良く進行することを見いだした。また、系中に水を添加することにより収率が大きく向上することも見いだした。さらに、アリルガリウム反応剤だけではなくメタリルガリウム反応剤やプレニルガリウム反応剤を用いても反応が進行することを明らかにした。

第2章では、ホモアリルガリウム反応剤を用いるシクロプロパン誘導体合成反応について記述している。エーテル溶媒中、0℃で塩化ガリウムにホモアリルグリニャール反応剤を作用させ、ホモアリルガリウム反応剤を調製する。ここに、ヨード酢酸ベンジル、次いでラジカル開始剤としてトリエチルボランを加えると3-シクロプロピルプロパン酸ベンジルが収率良く得られることを明らかにした。 α -ハロエステルだけではなく α -ハロケトンおよびニトリルを用いても、対応するシクロプロパン誘導体が収率よく得られた。また、ホモアリルガリウム反応剤の代わりにホモアリルインジウムおよびアルミニウム反応剤を用いても、トリエチルボラン存在下でシクロプロパン誘導体得られることも見いだした。

第3章では、 α -ハロカルボニル化合物のガリウムエノラート反応剤に対するラジカル付加反応について記述している。エーテル溶媒中、あらかじめ1-トリメチルシロキシ-1-シクロヘキセンとメチルリチウムを混合し調製しておいたリチウムエノラートに対して塩化ガリウムを加えガリウムエノラート反応剤を調製する。次いで、ヨード酢酸ベンジルとラジカル開始剤としてトリエチルボランを加え、室温で攪拌すると、2-オキシシクロヘキシル酢酸ベンジルが収率良く得られた。分子内にシクロプロパン環を有するエノラートに対しても同様の反応を行ったところ、シクロプロパン環が開裂した生成物が得られたことから、本反応はラジカル機構で進行していることが示唆される。また、様々なガリウムエノラートを用いることが可能であることを明らかにした。

第4章では、アルキニルガリウム種が α -ハロエステルのラジカル的なアルキニル化に有効であることを明らかにしている。アルキンとしては、様々な末端アルキンの利用が可能である。また、 α -ハロエステルの代わりに、ヨウ化トリデカフルオロヘキシルを用いたところ、溶媒であるエーテルの α 位がアルキニル化された化合物が得られ、ペルフルオロアルキンはまったく生成しなかった。これは、生成したペルフルオロアルキルラジカルがアルキニルガリウムに付加するよりも先に、エーテルの α 位の水素を引き抜き、1-エトキシエチルラジカルが生成するためであると考えられる。

第5章では、塩化ガリウムによるアルキンの立体選択的ジスルフィド化反応について記述している。1-オクテンとジフェニルジスルフィドのベンゼン溶液中に、0℃で塩化ガリウムを加え攪拌すると、(E)体の1,2-ジフェニルチオ-1-オクテン ($E/Z > 20/1$) が収率良く得られた。本反応は様々な末端アルキンに対して有効であり、対応する(E)体の1,2-ジフェニルチオ-1-アルケンを与えることが明かとなったアルケンに対しても同様に反応を行ったところ、反応はアンチ付加で進行しトランス体が収率良く得られた。また、ジフェニルジスルフィドと(4-メチルフェニル)ジスルフィドの1:1ベンゼン混合溶液に0℃で塩化ガリウムを加え攪拌すると、ジスルフィドの平衡混合物が2:1:1の比で得られることも明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機ガリウム化合物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) α -ハロカルボニル化合物のラジカル的アリル化反応において、アリルガリウム種が有用であることを明らかにしている。反応系中に水を添加することにより、アリル化体の収率の向上が見られることを見いだしている。また、メタリルガリウム種についても同様の反応が位置選択的に進行することを明らかにしている。

(2) ホモアリルガリウム種を用いる α -ハロエステルのシクロプロパン化反応の開発に成功している。 α -ハロエステルだけではなく、 α -ハロケトンや α -ハロニトリルを用いても、同様にシクロプロパン化が起こることを見いだしている。また、ホモアリルガリウム種の代わりにホモアリルインジウム種やホモアリルアルミニウム種を用いても、同様の反応が進行することも明らかにしている。

(3) ガリウムエノラート種に対する α -ハロカルボニル化合物のラジカル付加が進行し1,4-ジカルボニル化合物が得られることを見いだしている。また、様々なガリウムエノラートを用いることが可能であることも明らかにしている。

(4) アルキニルガリウム種が α -ハロエステルのラジカル的アルキニル化に有効であることを明らかにしている。アルキンとしては、様々な末端アルキンの利用が可能である。また、 α -ハロエステルの代わりに、ヨウ化ペルフルオロアルキルを用いると、溶媒であるエーテルの α 位がアルキニル化された化合物が得られることを見いだしている。

(5) 塩化ガリウムによるアルキンの立体選択的ジスルフィド化反応が進行することを明らかにしている。本反応はアルケンに対しても有効であり、トランス体が選択的に得られることを見いだしている。

以上要するに本論文は、これまで有機合成にほとんど用いられることのなかった有機ガリウム化合物をラジカル反応に展開し、さらに有機金属化合物のラジカル反応への利用法の指針を示したものであり、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22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。