

氏 名	かつ ひら たけし 勝 平 健
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 57 号
学位授与の日付	平成 6 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	工芸科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	NEW SYNTHETIC REACTIONS OF TRIORGANO- ZINCATES (トリオルガノジンケートを用いる新規合成反応の開発)
審 査 委 員	(主査) 教 授 奥 彬 教 授 榊原保正 教 授 山中寛城 助教授 原田俊郎

論 文 内 容 の 要 旨

炭素・炭素結合を高効率かつ高選択的に構築する新たな反応形式の開発は、有機合成化学における最重要課題の一つである。とりわけ近年、医薬、農薬などの生理活性化合物の開発研究をはじめとして、多段階を要する複雑な構造の標的分子の合成を一挙に短縮できる効率的な炭素・炭素結合形成反応の開発が多方面より強く要望されている。

本論文はカルベノイド、特にアート型亜鉛カルベノイドの反応特性を活かした効率的な新規炭素・炭素結合形成反応の開発を目的としたものである。すなわち、ハロゲン-金属交換反応により gem-ジハロ化合物から発生したカルベノイドに求核剤を作用させ、続いて求電子剤で捕捉することにより、一挙に原料ジハロ化合物の 2 個のハロゲン原子を各々求核剤および求電子剤で置換した生成物に導く新形式の効率的な炭素・炭素結合形成反応の開発を検討したものであり、以下の 5 章から構成されている。

第 1 章では、1-ハロアルケニルジンケート（アルキリデンカルベノイド）の発生法と反応性に関する研究結果について述べている。1,1-ジプロモアルケンと有機亜鉛アート錯体との反応で対応するアート型亜鉛カルベノイドが簡便に発生できること、またそれが、容易に 1,2-アルキル移動反応を起こし、炭素鎖の延びたアルケニル亜鉛を与えることを見出している。さらに、この反応で得られたアルケニル亜鉛がパラジウム触媒により各種求電子剤とカップリング反応を行い、各種の多置換オレフィンを効率よく与えることを明らかにしている。

第 2 章では、1-ハロシクロプロピルジンケート（シクロプロピリデンカルベノイド）の発生とその反応に関する研究結果がまとめられている。前章の研究で解明されたアート型亜鉛カルベノイドの反応性がシクロプロピリデンカルベノイドでも同様に認められることが示され、1,1-ジハロシクロプロパンを原料とする多様なシクロプロパン誘導体の合成法へと展開している。また、カルベノイドの立体制御法を開発し、それに基づきシクロプロパン誘導体 trans-, cis-異性体の立体選択的合成にも成功している。

第 3 章では、ジンケートカルベノイドの 1,2-アルキル移動反応を利用した 1,1-ジプロモアルカンからの二級アルキル亜鉛試薬の合成に関する研究について述べている。ジプロモアルカンとトリアルキルジンケートとの反応では、1-プロモアルキルジンケートが生成し、続いて分子内の 1,2-アルキル移動反応により対応する二級アルキル亜鉛種が発生すること、さらにそれらが各種求電子剤と効率的にカップリング反応を起こすことを明らかにしている。

第 4 章では、ハロゲン-金属交換反応によるアルキリデンカルベノイドおよびシクロプロピリデンカル

ベノイドの発生における立体化学が検討されている。カルベノイド生成の際の立体化学を支配する要因が、熱力学支配と速度支配の条件でそれぞれ異なることが示されている。また、カルベノイド生成におけるハロゲン-金属交換反応の詳細な反応機構に関しても実験結果に基づき議論している。

第5章では、スルホン酸エステルやクロリド等のプロパルギル誘導体とトリアルキルジンケートとの反応による、炭素・炭素結合形成を伴ったアレニック亜鉛の新規合成法の開発に関する研究結果について述べている。反応基質とジンケートの構造に関して、本反応の適用範囲ならびに限界を詳細に検討している。発生したアレニック亜鉛と求電子剤との反応についても検討されており、特に、アルデヒドとの反応では高い anti 選択性でホモプロパルギルアルコールが生成することが明らかにされている。

第6章では、メタンスルホン酸プロパルギルを原料とする、官能基化されたアルケニリデンカルベンの新規発生法とその C-H 挿入反応への利用について述べている。プロパルギルアルコールをメタンスルホン酸エステルに誘導することにより、種々の構造のアルケニリデンカルベンが容易に発生できること、またこれをアルコキシドと反応させると、C-H 挿入反応が位置選択的にアルコキシドの α 位 C-H 結合に起こり、対応するアレニックカルビノールが簡便に合成できることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本研究は、アート型亜鉛カルベノイドの発生法ならびに反応性を詳細に検討し、そこで得られた知見を新形式の炭素・炭素結合形成反応開発へと展開したものである。本研究により、有機亜鉛アート錯体によるハロゲン・亜鉛交換反応が多様な構造のアート型亜鉛カルベノイドを与える簡便かつ一般的な方法であることが示された。さらに、この方法で発生したカルベノイドが効率的に 1,2-アルキル移動反応を起こし、炭素鎖の延びた有機亜鉛化合物を与えることが見出された。この有機亜鉛種を多様な求電子剤で捕捉することが検討され、gem-ジハロ化合物への連続的炭素・炭素結合形成反応へと展開された。

従来より、カルベノイドの化学に関しては広範な研究が進められてきたが、それらは一般に熱的に不安定であり、両性の反応中間体としての特性が充分有機合成反応に活かされることはなかった。本研究は、これまでに研究例のないアート型亜鉛カルベノイドに注目し、それが適度な熱安定性と反応性を兼ね備えた有用な有機金属中間体であることを示したものである。本研究では、新規合成反応開発の立場から、広範な反応基質ならびに反応試薬に関して詳細な検討がなされており、本反応の適用範囲ならびに限界が明瞭に示されている。立体化学の制御に関して詳細な検討がなされている点も本研究の特長である。とりわけ、シクロプロパン誘導体の trans-, cis-異性体の立体選択的合成に成功した点は評価される。また、アート型亜鉛カルベノイドの発生と反応の各段階における反応機構に関して実験結果に立脚した合理的な考察が行われている点も本研究の特長であり、カルベノイドの化学における基礎的な研究成果となるものと考えられる。以上のように、本研究は広範かつ精密な実験結果に基づき、独創的であると同時に有用な新規合成反応の開発を行ったものであり、その価値は高く評価できる。

なお、本研究の内容は、アメリカ化学会の J. Org. Chem. 誌に 4 報、Tetrahedron Letters 誌に 3 報と、いずれもレフェリー制度のある国際学術雑誌に既に 7 報掲載されている。また、そのうちの 1 報が申請者を筆頭著者とするものである。

以上の研究内容から成る申請者勝平健の博士論文は、本学の博士号（工学）を授与される資格をそなえているものと、審査委員一同は認めた。