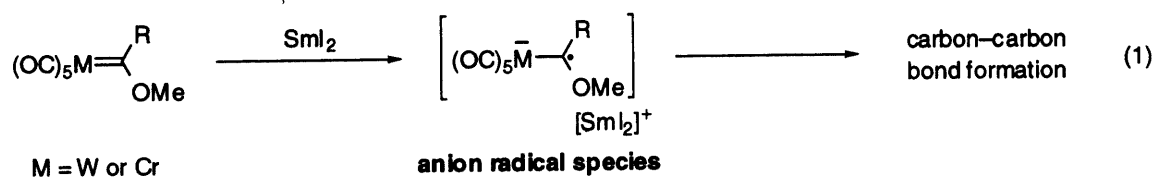


# 論文審査の結果の要旨

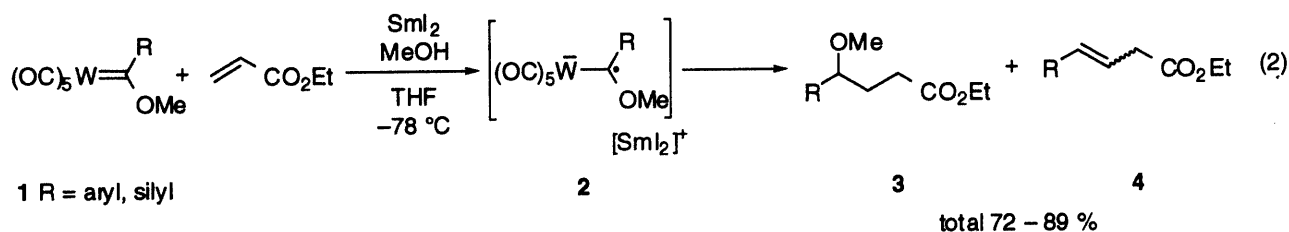
氏名 淵 辺 耕 平

本論文は2章からなり、単核6族金属Fischer型カルベン錯体および二核鉄カルベン錯体を用いる有機合成反応の開発について述べたものである。

第1章では、6族金属Fischer型カルベン錯体をヨウ化サマリウム(II)で一電子還元して生成するアニオンラジカル種を、金属含有反応活性種として炭素-炭素結合生成反応に活用することを目的に検討した結果について述べている。

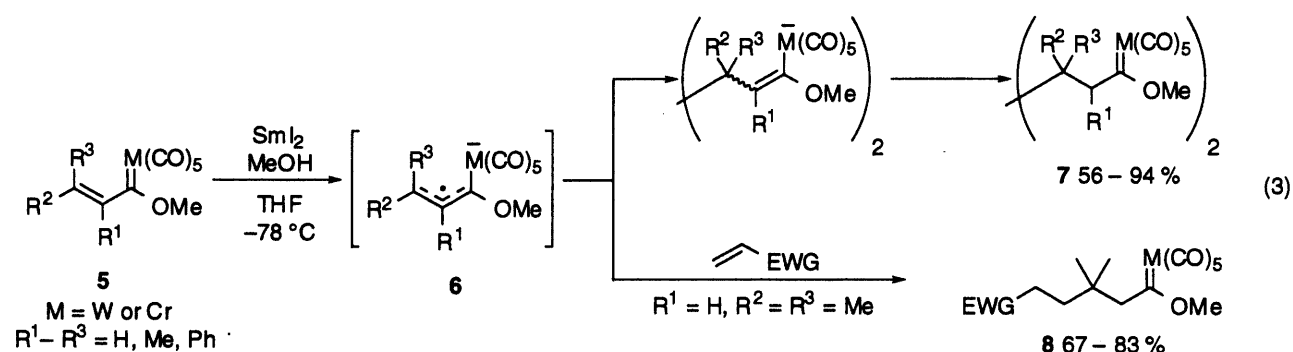


まず第1節では、タングステンのアリールおよびシリルカルベン錯体1をアクリル酸エチル存在下、ヨウ化サマリウム(II)で一電子還元すると、生じたアニオンラジカル種2がアクリル酸エチルに付加し、分子間付加体3および4が良好な収率で得られることを述べている(式2)。これまで、6族金属Fischer型カルベン錯体のカルベン炭素は求電子的反応中心としてもっぱら利用されてきたが、著者はカルベン錯体を一電子還元してアニオンラジカル種とすることで極性転換を行い、カルベン炭素を電子不足オレフィンへ求核的に付加させることに成功している。

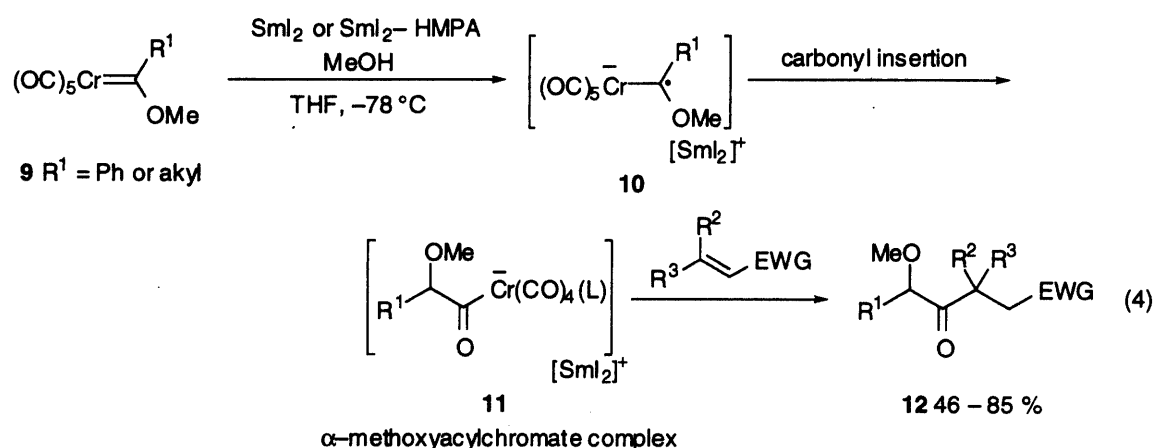


第2節では、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルベン錯体5をヨウ化サマリウム(II)で一電子還元すると、生成したアニオンラジカル種6が選択的に金属の $\gamma$ 位において二量化し、ビスカルベン錯体7が生成することを述べている(式3)。このようなビスカルベン錯体は近年では反応試剤としても利用されているが、その一般的合成法は非常に少なく、本手法は簡便かつ一般的なビスカルベン錯体合成法として利用することができる。また、電子不足オレフィン存在

下、イソブテニルカルベン錯体(5,  $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=Me$ )を一電子還元すると、生じたアニオンラジカル種が電子不足オレフィンに付加し、官能基化されたカルベン錯体8を簡便に合成できることを示した(式3)。



第3節では、中心金属がクロムのフェニルあるいはアルキルカルベン錯体9を一電子還元すると、生じたアニオンラジカル種10にさらにカルボニル配位子が挿入して $\alpha$ -メトキシアシルクロマト錯体11が生成すること、また、11が種々の電子不足オレフィンに穏やかな条件で共役付加して、それぞれ対応する $\alpha$ -メトキシケトン12が得られることを述べている(式4)。本反応は良好な収率で各種の付加生成物を与えることから、 $\alpha$ -メトキシケトンの一般的合成法として有用なものと考えられる。



以上、著者は第1章において、6族金属Fischer型カルベン錯体の一電子還元反応で生じるアニオンラジカル種を新規反応活性種として利用することにより、いくつかの新しい炭素-炭素結合生成反応を開発した結果を述べている。

第2章では、これまで有機合成にほとんど利用されることがなかった二核カルベン錯体に着目し、その特徴を活かした有機合成反応の開発について検討した結果を述べている。



以上著者は、6族金属Fischer型カルベン錯体の一電子還元により生成するアニオンラジカル種ならびに鉄二核カルベン錯体を用いて、新しい炭素-炭素結合生成反応の開発を行っており、有機合成化学および有機金属化学の分野への貢献は大きい。なお、本研究は岩澤伸治との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行ったもので、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。