

氏名	山 本 二 郎		
授与した学位	博	士	
専攻分野の名称	理	学	
学位授与番号	博 乙 第 2723 号		
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	博士の学位論文提出者 (学位規則第 4 条第 2 項該当)		
学位論文題目	DMSO-SbCl ₅ (1:1) 錯体および関連錯体による二、三の含酸素化合物とチオール類の酸化		
論文審査委員	教授 山本 啓司	教授 本水 昌二	教授 鳥居 滋
	教授 高木謙太郎	教授 森分 俊夫	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

等モルのDMSOとSbCl₅の四塩化炭素溶液を混合してDMSO-SbCl₅(1:1) 錯体(錯体A)を合成し、錯体AのX線構造解析を行った。錯体Aは数種のブチルアルコールおよびベンジルアルコールを酸化して、相当するカルボニル化合物を与えた。錯体Aとチオール類の混合物をニトロメタン中室温で放置すると、82%以上の収率で相当するジスルフィド類が生成した。錯体Aはまた、ベンゾピナコール類のPinacol転位のための有効な触媒となり得る。

錯体Aとジメチルメタノールをニトロメタン中加温すると、ベンズヒドリルエーテルとベンゾフェノンを与えた。

N, N-ジメチルベンジルアミノオキシド-SbCl₅(1:1) 錯体およびDMSO-TiCl₄(1:1) 錯体も、それぞれ錯体Aと類似の酸化作用を示し、ベンゾインおよびその誘導体を効率よく酸化し、高収率でベンジル類を与えた。トリフェニルホスフィンオキシド-SbCl₅(1:1) 錯体を不活性溶媒中で加熱すると、転位が起こり2-ヒドロキシフェニルホスフィンが生成した。

アゾキシベンゼンと過剰のFeCl₃との反応では、アゾベンゼン、*o*-ヒドロキシアゾベンゼンおよび*p*-クロロアゾベンゼンが生成した。同様の反応を4-メチルアゾキシベンゼンに試みると、異性体変換が起こり、4-メチル-4'-クロロアゾベンゼンが得られた。3-X-4'-メチル-アゾキシベンゼンおよび4-メチル-4'-X-アゾキシベンゼンとCro₃との反応から

は、*p*-トリル基が隣接した窒素原子上に、アゾキン酸素の移動が認められた。

論文審査の結果の要旨

新規化合物DMSO-SbCl₅(1:1) 錯体(錯体A)を合成し、X線結晶解析法により構造を明らかにし、錯体Aと数種のアアルコール類との反応を試みて、有効な酸化剤であることを見いだした。アゾキシベンゼンとFeCl₃との反応で、興味ある酸素および塩素原子移動反応を示すことと、4-メチルアゾキシベンゼン誘導体をCrO₃で処理し、異性体変換が起こることを見いだした。以下に業績の概要を示す。

- [1] 錯体Aはベンジルアルコール、ブチルアルコール、ジフェニルメタノール、ベンゾインおよびこれらの同族体を酸化して、相当するカルボニル化合物を与えた。錯体Aはベンゾピナコロpinacol転位における触媒となり、チオール類を穏和な条件で酸化してジスルフィドイを高収率で与えた。
- [2] N, N-ジメチルベンジルアミノオキシド-SbCl₅(1:1) 錯体も二、三の含酸素化合物を酸化し、錯体Aと同様の成績を得た。DMSO-TiCl₄(1:1) 錯体とベンゾイン類との反応では、高収率でベンジル類を与えた。トリフェニルホスフィンオキシド-SbCl₅(1:1) 錯体をニトロメタン中で加熱すると、分子内転位が進行した。
- [3] アゾキシベンゼンと過剰のFeCl₃の反応では、アゾベンゼン、2-ヒドロキシアゾベンおよび4-クロロアゾベンゼンが得られた。4-メチルアゾキシベンゼンとFeCl₃の反応からは4-クロロ-4'-メチルアゾベンゼンが生成し、 α , β -異性体変換が観察された。4-メチル-X'-アゾキシベンゼン(X: Br, I, NO₂)を酢酸中でCrO₃とともに加熱すると、アゾキン酸素は*p*-トリル基と隣接した窒素原子に移動したが、Xがメトキシ基のときは異性体混合物が得られた。

本論文は、活性化DMSO酸化を大きく拡張させた内容をもつ。また、進展が遅れているSbCl₅を用いた合成反応を進めたものとして意義深い。さらに、未開拓な点を残す非対称アゾキシベンゼン類の α , β -異性体変換についての知見は興味深い。以上の研究成果は、含酸素-金属錯体の化学の進展に大きく寄与するものであり、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。