

Title	The Chemistry of Metastable Species Leading to Strained Homocyclic Molecules(Abstract_要旨)
Author(s)	Noyori, Ryoji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1967-09-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/212342
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	野 依 良 治 の より りよう じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 172 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	The Chemistry of Metastable Species Leading to Strained Homocyclic Molecules (歪をもつ炭素環の合成における不安定体の化学)
論文調査委員	(主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 宍 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は不安定分子種、とくにキシリレンとカルベンとについて、その有機化学的挙動を論じ、歪みをもつ炭素環の合成における応用を中心にとりまとめたもので、緒論と本文5章とから成っている。

緒論ではこの研究の動機と背景について述べ、ついで研究成果の要旨とそれにもとづく著者の見解が簡単にまとめられている。不安定分子種の反応性はそのスピン多重度に強く支配されるのであるが、まずキシリレンの化学においてかかる事実が顕著に看取できることを指摘している。またカルベン化学においてはこれに加えて金属化合物によるカルベンの錯体化が反応性支配の因子として重要であることを述べている。

はじめの3章はキシリレンの化学に関係したものである。まず第1章はオルトキシリレンとアントラセンとの反応によって得られる9,10-ジヒドロ-9,10-オルトキシリレンアントラセンならびにその関連体について論じている。第1節ではアントラセン共存下、1,3-ジヒドロイソチアナフテン-2,2-ジオキシドもしくはベンゾシクロブテンの熱分解において、9,10位をキシリレンで橋架けされた9,10-ジヒドロアントラセン体の生成を認めた。これは新しい炭素環系をもつ化合物であるが、核磁気共鳴法によってその立体化学を検討し、配座平衡について興味ある見解に到達している。すなわち本炭化水素には三通りの立体配座が考えられる。うち二つは原子価角の歪みはないが、非結合原子間の反撥の強い等価な配座、A型配座であり、他の一つは原子価角に大きな歪みをもつが、非結合原子間に反撥のない配座、B型配座である。A型配座はエネルギー的に有利で、B型配座は二つのA型配座の間にあるエネルギー障壁である。しかしこの障壁は十分低くて、二つのA型配座の間に速い平衡が成立すると結論している。ついで第2節ではインデンのアントラセン付加体の構造を検討し、またベンゾシクロブタジエン-アントラセン付加体を新たに製取した。この付加体は前記A型配座に固定された構造をもっているのであって、第1節の見解を立証するのに役立っている。

第2章はベンゾシクロブテンの1,2-ジブROM体における立体特異的加酢分解について述べている。含

水酢酸中酢酸銀の作用では 1,2- ジオールモノ酢酸エステルが、水酢酸—無水酢酸混合物中ではトランス-1,2- ジオールのジエステルが、ともに立体特異的に生成する事実を見出し、機構を論じた。またシクロブテン環の立体化学を核磁気共鳴法によって検討した。

第3章では臭化ベンジル型化合物の脱臭素縮合がとり上げられている。第1節では臭化キシリレンのオルト、メタ、パラ3種の異性体を鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛などの金属細粉の水懸濁液で処理して、ポリキシリレンの生成を認めた。オルト体パラ体においてはそれぞれ、オルトキシリレン、パラキシリレンを経由して反応が進行するのに反し、メタ体では段階的に脱臭素が起こることを明らかにした。第2節では本反応を利用して新しい炭素環の合成が可能であることを二、三の例について示している。なお本章でオルトキシリレンのジエン付加を利用し、この不安定体の生成を立証したほか、オルトキシリレンとベンゾシクロブタジエンとが反応して両者のジエン付加体を比較的高収率で与えることを発見しており、注目に値する。

これらキシリレンの関与する諸反応でその反応性、つまり高重合、二量化、アントラセンへの付加、求ジエン体へのジエン付加等の諸反応における選択性がキシリレンの発生方法、反応条件によっていちじるしい差を生じることを明らかにした。そしてキシリレンが一重項のまままで反応するか、もしくは三重項にいったん移行したのち反応に入るかがひとつの重要な因子であって、反応種のスピン多重度を考慮することにより一見不可解な諸現象が統一的に理解できることを結論している。

以下の2章はカルベン化学に関係したものである。第4章ではフェニルカルベンの反応性を詳しく検討し、まず第1節でベンズアルデヒド・トシルヒドラゾンのアルカリ性分解における反応生成物の詳細な分析結果を述べている。ついで第2節では本条件下に発生するフェニルカルベンと各種芳香族化合物との反応を吟味し、興味ある新知見を得ている。結論を要約すれば、フェニルカルベンは本条件下に求電子の一重項としての性格を明瞭に示しており、とくに結合次数の高いパイ結合の電子対やヘテロ原子の非共有電子対を選択的に攻撃する事実が認められている。またラジカル的な三重項の反応性はまったく見られない。ちなみに芳香族塩基に対するフェニルカルベンの反応が窒素イリドを経由する芳香環の求核置換として理解できると説いているのは注目すべき見解である。

第5章はシクロドデカトリエン -1,5,9 のシス、トランス、トランス異性体に対するカルベン、カルベノイド反応をとりまとめたものである。このトリエン体は近年ブタジエンの環状三量体化によって工業的に生産されるようになったが、用途開発の遅れているものである。第1節ではシクロドデカトリエンのジイミド還元によって選択的にシス—シクロドデセンを得て、これよりシクロドデシン、シクロドデカノン合成する新方法について述べてある。第2節ではヨウ化メチレンと亜鉛とから作ったシモンズ—スミス反応剤と上記トリエンとの反応により、シクロプロパン環をもつ大環状体を合成しており、かつこれら新化合物の開環反応について言及している。なおこのカルベノイド反応剤がトリエン体の二重結合をトランス、シス、トランスの順に高い選択性をもって攻撃するという新事実を明らかにしている。第3節ではシクロドデカトリエンに対するジハロカルベンの反応を述べ、第2節の反応と同様の立体選択性が支配することを明らかにしたのち、ジハロカルベンのモノ付加体より、環拡大によりアレン体、アセチレン体を経由してシクロトリデカノンを製取した経過を述べている。

論文審査の結果の要旨

この研究でとり上げられている不安定分子種、とくにキシリレン類ならびにカルベン類の関与する有機反応は在来の方法では達成し得ないような有機合成を可能ならしめる点に実際的な価値がある。加えてその反応性を理解するにはスピン多重度を考慮することが必要で、有機反応理論の面でも新しい課題を含んでいる。

著者は独創的な企画と巧妙な実験とによって本問題にとりくみ、多数の新事実を発見し、これに統一的な解釈をくだすことに成功している。まずキシリレンの化学においては二臭化パラキシリレンの脱臭素により、ポリパラキシリレンを得る新方法を発見した。この重合体が耐熱性合成樹脂として注目されている現状からみて、この発見には価値が認められる。本脱ハロゲン反応においてはまずキシリレン単量体がおそらく一重項状態において生成、反応することを推定し、実験的な根拠を与えている。他方 1,3-ジヒドロイソチアナフテン -2,2-ジオキシドもしくはベンゾシクロブテンの熱分解により発生するオルトキシリレンは三重項状態に移行して反応するもので、ラジカル反応性が顕著であるとし、十分な証明を提出している。これと関連してアントラセンに対するオルトキシリレン、ベンゾシクロブタジエンなどの付加体における歪みのかかった新しい炭素環系の立体化学について興味ある新知見をも併せ得ている。

他方カルベン反応の領域では、ベンズアルデヒド・トシルヒドラゾンのアルカリ性分解によって発生せしめたフェニルカルベンの挙動を詳細に調べ、著者の実験条件では求電子的一重項の性格が明らかであると結論している。この反応でも二、三の新規な環構造が製取されている。ついでブタジエンの環状三量体であるシクロドデカトリエン-1,5,9に対し、カルベン、カルベノイド反応を検討し、このトリエン体が顕著な立体選択性を示すという新事実を明らかにした。このトリエン体はまたジイミド還元においても選択性をあらわし、シス-シクロドデセンを好収率で与えることを発見、これよりシクロドデシン、シクロドデカノン等の12員環化合物の新合成に成功している。またジハロカルベンを用いる環拡大反応を利用し、シクロトリデカノンの合成にも成功している。これら大環状化合物の合成は学術的興味に止まらず、将来工業的な応用も開けることと予想される。

以上要するに本論文は従来不明の点が多かった不安定体の有機反応についていくつかの新知見を得ているばかりでなく、炭素環系、とくに各種の意味で歪みのかかった系の合成にこの反応を応用し、これによって得た新しい炭素環系の立体化学についても言及している。その業績は学術上、工業上寄与するところがすくなくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。