

Title	Complexed Metastable Species, the Role in Organic Reactions(Abstract_要旨)
Author(s)	Takaya, Hidemasa
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1970-11-24
URL	http://hdl.handle.net/2433/213504
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	高谷秀正 たか や ひで まさ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第384号
学位授与の日付	昭和45年11月24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	Complexed Metastable Species, the Role in Organic Reactions (不安定分子種の錯体化, とくにその有機反応に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 野崎 一 教授 穴戸圭一 教授 市川克彦

論文内容の要旨

本論文は不安定分子種の錯体化, とくにその有機反応に関する研究と題し, 5章より成る。

第1章は緒論であって著者が研究に着手した動機とその背景について述べ, ついで成績の概要をとりまとめて示している。最近有機化学においては各種の物理的方法があいついで導入され, 新領域の開発が着実に進行している。不安定分子種の化学もそうした新分野のひとつであるが, 著者は不安定分子種の錯体化による安定化ならびにこれに伴う改質に着目し, 合成的応用を主に, 新反応の開発と反応機構の解明とに意を用いて, いくつかの注目すべき成果を得たものである。

第2章ではカルベンの小員環エーテル類に対する挙動が述べられている。ジアゾ酢酸エチルの熱分解または光分解によって生じるカルベトキシカルベンがフェニルオキシランを攻撃すると, エポキシ酸素の引き抜きがおこり, スチレンとグリオオキシル酸エチルとが生成する, 同時にカルベンが炭素酸素結合の一方にだけ, 割り込み反応して環拡大をおこし, 2-カルベトキシ-3-フェニルオキシタンが生成する。これら生成物はさらにカルベンの攻撃を受け, 複雑な混合物を与えるが, 銅系触媒共存下の熱分解では顕著な選択性が看取されている。2-フェニルオキシタンを基質とする反応をも検討しているが, この場合カルベトキシ-3-フェニルテトラヒドロフランが高収率で得られている。以上の新反応はすべてカルベトキシカルベンが小員環エーテル酸素により錯体化され, 酸素イリドとなって進行するものと解釈されている。

第3章では強い親電子性をもつカルベンとしてビス(ベンゼンスルホニル)カルベンを選び, 小員環エーテルとの反応を検討したものである。 α -位にフェニル基をもたないオキシタン, テトラヒドロフラン化合物では環拡大がみられる。フェニルオキシラン, 2-フェニルオキシタンでは開環重合が進行する。さらに一般にポリエーテル中でのビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン光分解生成物はエチルビニルエーテル, アクリロニトリル, メタクリル酸メチルなどのビニル単体を重合させる性能をもつことを発見, 重合体を検討し, 反応機構を論じている。

第4章では構造既知の銅キレート錯体をえらんで二、三のジアゾアルカン体の熱分解反応に及ぼす均一系触媒作用を検討しており、本論文の主要な部分を占めている。銅触媒がカルベン生成を促進し、しかもカルベンを改質する作用のあることは知られていたが、その原因を説明する事実は見いだされていなかった。著者は不整炭素を配位子にもつ銅キレート錯体を均一系触媒として使用し、ジアゾ化合物の熱分解をおこさせてカルベン反応を検索した。その結果、以下列挙するような反応で不整合が成立するという新事実を発見し、これらカルベノイド反応の活性種が、銅キレートに対し第五の配位子としてカルベンが結合した形の五配位銅錯体であることを推論している。このカルベン反応ではカルボアルコキシカルベンのオレフィン二重結合への付加、エーテル結合への挿入反応など分子間反応のほか、分子内でのカルベン反応による閉環反応も検討されている。なかでもジアゾメタンの接触分解を不整に進行させて、シクロプロパン炭化水素、メチレンシクロプロパン系やスピロペタン系化合物などが光学活性に得られている。これら化合物のラセミ分割は適当な方法がないため、こうした反応は合成的な意味もある。

第5章はメチレンシクロプロパンの遷移金属錯体とその反応に関するものである。その異性体に当たるトリメチレンメタン自体は -180°C 以下でしか安定に存在し得ないが、鉄カルボニルと錯体化させて室温でも安定な化合物を製取している。またメチレンシクロプロパン体とジクロル・ビス(ベンゾニトリル)・パラジウム(II)との反応では高収率でビス π アリル型パラジウム錯体が得られることを見だし、その新反応を利用して新しい π アリルパラジウム錯体をいくつか合成している。

論文審査の結果の要旨

不安定分子種として最近有機化学的に注目されているものに、二価炭素化合物であるカルベンがある。遊離のカルベンは往々にして過度に活性で反応に選択性を欠くため、合成化学的应用には困難がある。著者は二、三のカルベンやトリメチレンメタンの錯体化を検討して、かくして得られる錯体が、安定化と改質とを受けて反応選択性を獲得する事実を明らかにし、不完定体の有機反応を合成に応用する上で価値ある新知見を得たものである。

カルベトキシカルベンはフェニルオキシランと反応して、複雑な混合物を与えるが、主反応はカルベンによるエポキシ酸素の引き抜きと、エーテル結合への割り込み反応であることを見いだした。この際銅化合物の顕著な触媒作用がみとめられている。2-フェニルオキシタンではもっぱら割り込み反応がおこってテトラヒドロフラン体が高収率で得られた。そしてこれらの反応がすべて中間にエーテル酸素にカルベンが配位した形の酸素イリド型錯体を仮定して説明できることを示した。

親電子性の強いカルベンであるビス(ベンゼンスルホニル)カルベンはフェニルオキシラン、2-フェニルオキシタンなどの開環重合を誘起することを見いだした。ポリエーテル中でビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタンを光分解させると、この反応混合物はかなりの寿命でビニル重合誘発能をもつことを発見した。生成物の構造を究め、反応機構を考察している。

ジアゾアルカンを銅キレート化合物共存下に熱分解させてカルベン反応を調べ顕著な改質現象を観察した。進んで触媒に不均整銅キレート体を用いると不整カルベノイド反応が起こるという新事実を発見し、多数例の反応について検討を行なった。なかでも C_2 対称をもつシクロプロパン炭化水素の不整合成、光学

活性なメチレンシクロプロパン，スピロペンタンの合成など興味深い研究といえよう。そしてこれによりカルベンが銅の第五の配位子として結合した形で基質と反応することが推測されたわけで，カルベノイド化学への重要な寄与とみることができる。

メチレンシクロプロパン体と鉄カルボニルとから置換基をもつトリメチレンメタン-鉄トリカルボニル錯体が得られることを見だし，この種錯体の新合成法を確立した。塩化パラジウムとメチレンシクロプロパン体との反応で収率よくビスアリアル型パラジウム錯体を得ている。

以上本論文所載の新知見は現在活発な発展を遂げつつある有機化学，錯体化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであり，将来における応用の基礎を開いた功績は大である。学術上，工業上寄与するところが少なくない。

よって，本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。