

Title	New Aspects of Organic Reactions Involving Metal Complexes(Abstract_要旨)
Author(s)	Matsumura, Akira
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1976-03-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/220952
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	松村晃 まつむらあきら
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第455号
学位授与の日付	昭和51年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	New Aspects of Organic Reactions Involving Metal Complexes (金属化合物を含む有機反応の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 古川淳二 教授 熊田 誠 教授 三枝武夫

論文内容の要旨

この論文は有機金属錯体を中間体とする有機反応の研究で7章より成っている。

第1章より第3章までは有機カルシウム化合物の合成研究について述べている。従来、有機カルシウム化合物は種々の方法、とくに金属カルシウムとヨウ化アルキルの反応でつくられているが収率はかなり低く30%ぐらいであった。ところが、この反応で金属カルシウムの純度が高く、含有するナトリウムの量が従来の0.2%より非常に低い0.002%ぐらいの純カルシウムが市販で得られるようになり、これを用いるとジアルキルカルシウムが最高90%以上の好収率で得られることを発見した。とくにテトラヒドロフラン中で-70℃で反応を行い、ヨウ化メチルからは93%、ヨウ化エチルからは68%、また臭化アルキル、塩化アルキルからも収率は落ちるがジアルキルカルシウムから得られる。

また、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素中でも反応温度を40℃以上にすると充分反応がおこり、60~90%の収率で反応を行うことができ、エーテルを含まない有機カルシウム化合物をつくるのが可能になった。詳細な研究の結果ハロゲン化物としては、ベンジルが反応しやすく、ついでメチル、n-プロピル、i-プロピルの順となる。t-ブチルの場合はアルカンとアルケンへの不均化反応を伴う。ハロベンゼンでは収率は著しく低い、テトラヒドロフラン中ではヨードベンゼンより97%の収率で得られる。

この反応の重要点であるカルシウムの純度を調べたところ、含有するナトリウムがアルキル基のカップリング反応を起すため有害であること、逆に含有するマグネシウムは無害であるばかりではなく有機カルシウム化合物生成を促進することを明らかにした。

第4章は遷移金属カルベン錯体を中間体とする反応としてジクロロアセトフェノンとゼロ価の遷移金属との反応について述べている。著者はFe, Co, Niのカルボニルとジプロモアセトフェノンとの反応でトリベンゾイルシクロプロパンが最高66%のかなりの収率で得られることを見出した。これに反し、リン配位子を含む系ではジベンゾイルエチレンが最高77%で得られる。これらはいずれもカルベン錯体を中間体として生ずるものと思われるが、他のオレフィンを共存させておいてもそれとの反応は起らない。

また、フェニルイソシアニド二塩化物を金属カルボニルで脱塩素して相当するフェニルイソシアニド金属カルボニルを得た。ジクロロアミドと Fe-カルボニルとからは Fe-ナイトレノイドは得られなかったが、それを中間体として相当するイソシアナートが生成することを見出した。

またフェニルイソシアナートと Rh-錯体との反応では 120°C でイソシアナート錯体、180°C では相当するカルボジミドを得た。また、ジフェニルホスホリルアジドと Rh-トリフェニルホスフィン錯体からはナイトレンを中間体とした N-フェニルホスホニルアミドを得た。

第 6 章は一酸化炭素とイミノホスホラン ($-N=P\leftarrow$ 又は $-N^--P^+\leftarrow$) との Wittig 反応について述べている。この反応では $PdCl_2$ を用いてイソシアニド ($C=N-$) を生ずることを見出した。即ちトリフェニル (フェニルイミノ) ホスホランは $PdCl_2$ の存在下で常温で一酸化炭素と反応しフェニルイソシアニド錯体を生ずる。

第 7 章はイリドと Pd-錯体との反応で、カルボジホスホラン ($\equiv P=C=P\equiv$) と一酸化炭素 Pd-錯体とよりアセチリド ($Pd-C\equiv C-P^+\equiv$) を得たことを述べている。

論文審査の結果の要旨

有機金属化合物の中、有機カルシウム化合物およびカルベン、ナイトレン遷移金属錯体についてはまだ未開発の部分が多い。著者はまず有機カルシウム化合物の製造について金属ナトリウム含量の少ない金属カルシウムから従来よりはるかに好収率でジアルキルカルシウムを製造する方法を確立した。また、カルベン錯体についてジプロモアセトフェノンをゼロ価のニッケルや鉄から好収率でシクロプロパン類を得ること、ジクロロアミドと鉄とよりイソシアナートを得、相当するカルベン、ナイトレン錯体を中間体とする反応を見出した。またイミドホスホランやカルボジホスホランのようなリンのイリドと Pd との錯体を中間体とする反応を見出した。主な成果はつぎの通りである。

1. 含有ナトリウムが 0.002% 以下の純カルシウム金属とハロゲン化アルキルとの反応でジアルキルカルシウムが 90% 以上で得られる。
2. テトラヒドロフラン中、 -70°C で行くとヨウ化メチルから 93%、臭化アルキルや塩化アルキルからも収率は落ちるが相当する有機カルシウム化合物ができる。
3. トルエンなどの炭化水素溶媒中でも 40°C で反応が行える。
4. これらの反応で含有ナトリウムはカップリング反応を起すため有害であるが、マグネシウムは逆に反応を促進する。
5. ジクロロアセトフェノンと、Fe, Co, Ni の錯体との反応でシクロプロパン誘導体を 66% の収率で得た。リン配位子を含む錯体ではジベンゾイルエチレンを 77% の収率で得た。これらはジクロロアセトフェノンより相当するカルベンを生じて起ったものと思われる。
6. フェニルイソシアナートと Rh-錯体との反応でイソシアナート錯体やカルボジミドを得た。ジクロロアミドと Fe-カルボニルの反応はナイトレン錯体を中間体として進む。
7. イミノホスホランと Pd-錯体と一酸化炭素との反応で Wittig 型の反応が起りイソシアニド錯体を

生じる。

8. カルボジホスホランと Pd-錯体と一酸化炭素よりアセチリド錯体を生じる。

このようにこの論文は有機カルシウム化合物の合成の改良やカルベン、ナイトレンなどの遷移金属錯体を中間体とする数種の新しい反応を見出したもので、学術上、工業上寄与するところ少なくない。

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。