

Title	カルベンおよびその類似中間体の構造とその反応性に関する研究
Author(s)	村橋, 俊一
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29507
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	村 橋 俊 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 2 4 0 号
学位授与の日付	昭 和 4 2 年 5 月 3 0 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文名	カルベンおよびその類似中間体の構造とその反応性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 守谷 一郎 (副査) 教授 小森 三郎 教授 吉川 彰一 教授 三川 礼 教授 松田 住雄 教授 堤 繁 教授 大河原六郎 教授 阿河 利男 教授 田村 英雄 教授 戸倉仁一郎 教授 新良宏 教授 角戸 正夫 教授 桜井 洸 教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は新しい基礎的な化学種の一つであるカルベンの電子状態とその化学反応性との関連性を求め、立体化学の分野に及ぼす多重度の因子を明確にすることを目的とした研究であって、緒論、本文 4 編、結論とよりなっている。

緒論においては本研究の意義について述べている。カルベンはオレフィンへの付加反応において、その立体特異性に関して全く顕著な特異性を示す。一般に、有機反応では、その立体特異性は主としてその立体効果によって支配されるが、カルベンではその二価炭素の電子状態によって支配されるという従来の化学種には見られなかった全く新しい一面をもっている。この点は、従来量子化学的分野においてのみ検討されて来たのであるが、電子のスピン状態と化学反応性の関連性を明らかにすることにより、有機反応の新しい面が開発される可能性があることを指摘している。

第 1 編では、カルベノイド反応に関する研究を述べている。ハロ化合物とアルキルリチウムのオレフィン存在下の反応からシクロプロパン誘導体が生成する場合、その中間体はカルベンではなく、カルベノイド分子であることが明らかにされているが、その遷移状態は詳細ではない。ジブロムジフェニルメタンのカルベノイド反応では、三員環が生成するが、9,9-ジブロムフルオレンを同じカルベノイド反応の条件で処理しても三員環が生成しないことから、カルベノイド分子がオレフィンと反応する遷移状態は従来提唱されているような SN_2 型の遷移状態でないことを明らかにしている。さらに、その原因を検討する目的で、9,9-ジクロル-9H-トリベンゾ [a, c, e] シクロヘプテンのカルベノイド反応を行ない三員環を生成しないことから sp 混成に近い遷移状態を経ることを明らかにした。また、5,5-ジブロム-10,11-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテンのカルベノイド反応でも三員環生成物が認められないことから上記の機構を確かめた。以上要するに、ハロ化合物とアルキルリチウムの反応ではカルベン反応と異り、カルベノイド分子が sp 型の遷移状態を経

て三員環を生成する機構を提出した。

第2編では、従来カルベンに関しては基底状態の混成とカルベンの電子状態が直接関連づけられていることからフルオレニリデンの化学反応性を検討した。フルオレニリデンはオレフィンに非立体特異的に付加し、また水素引き抜き反応を行なうことから、三重項状態で反応しているものと考えられ、従って基底状態の混成とカルベンの化学反応性とは直接関連性がないことを明らかにした。また2, 7-ジブromフルオレニリデンに関して、臭素によるスピン変換を検討したがその影響は認められなかった。これらのカルベンの基底状態は ESR スペクトルから三重項状態であることが明らかにされた。

第3編では、二価炭素の置換基とのなす角度と化学反応性の関連性を検討するために、10, 11-ジヒドロ-5 H-ジベンゾ [a, d] シクロヘプテニリデンの化学反応性を検討した。このカルベンは、オレフィンに付加せず強い水素引き抜き反応を行ない、ジフェニルメチレンの反応性と著しく異なることを明らかにした。この点を検討するために、ESR スペクトルを測定し、基底状態は三重項状態で、その分子構造は平面構造であり、二価炭素のなす角度はほぼ 150° で、ジフェニルメチレンの分子構造と非常に類似していることを明らかにした。またD値の比較から、ジフェニルメチレンより非局在化による安定化は大きいことを明らかにした。一方、カルベンの電子スペクトルの測定を試み、初めて測定に成功した。さらにその結果得られた知見は ESR スペクトルの結果と一致した。以上の結果より、カルベンの非局在化による安定性と化学反応性に関連性があることを指摘した。

第4編では、トロピリデンの誘導体であるジベンゾ [a, d] シクロヘプテニリデンを新しく合成しその化学反応性を検討した。ジベンゾ [a, d] シクロヘプテニリデン、およびトリベンゾ [a, c, e] シクロヘプテニリデンがオレフィンに立体特異的に付加するという興味深い結果を得た。従来アリルカルベンは非立体特異的付加を行ない、これは立体特異的付加を行なう初めての例である。これらのカルベンは同時に水素引き抜き反応を行なう。一方 ESR スペクトルにより基底状態は三重項であることが明らかにされた。これらのカルベンがオレフィンに立体特異的付加を行なったのは三重項状態のカルベンが立体特異的付加したものであることを指摘した。また三重項カルベンが立体特異的に付加することは電荷移動状態を導入することによって合理的に説明出来るのではないかとということを提唱した。

結論では、上記の結果を総括した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、カルベノイド反応では sp 型の遷移状態を経ることを明らかにした。一方、カルベン反応においては、新しく七員環のカルベンを合成し、オレフィンに付加させることにより新しい系の化合物を合成している。また、オレフィンへの付加反応における化学反応性とカルベンの電子構造に関しては、フルオレニリデンの研究より、従来の考え方が誤りであることを指摘し、二つのトロピリデン誘導体が立体特異的にオレフィンに付加するという新しい事実を見出すことにより、電荷移動状

態を導入することによって合理的に説明出来ると提唱している。また、ESR スペクトルの測定により基底状態が三重項状態であり、その分子構造は明確にされている。また、カルベンの電子スペクトルの測定に初めて成功しているが、これより得た知見は ESR スペクトルより得たものと一致している。

以上、カルベンの電子状態を ESR および電子スペクトルから物理化学的に検討する一方、新しいカルベンを合成し、その化学反応性を検討し、その間の関連性を求めたことは、この方面の学術的ないし、基礎的な面で工業的進歩発展に貢献することは大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。