



Title	ケテンと有機遷移金属錯体との相互作用に関する研究
Author(s)	洪, 邦夫
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/30245
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	ほん 洪	ばん 邦	ぶ 夫
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	2 1 3 4	号
学位授与の日付	昭和 45 年 10 月 23 日		
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	ケテンと有機遷移金属錯体との相互作用に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授	萩原 信衛	
	(副査) 教授	村橋 俊介	教授 谷 久也

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はケテンと有機遷移金属錯体との相互作用を明らかにすることを目的として行なわれた。

ケテンは $C=C$ と $C=O$ とが累積した化合物でその原子軌道模型を見ると互いに直交する 2 組の p 軌道と酸素原子の周囲に 2 組の非共有電子対を持つ。ケテンを配位子として見ると配位に関与する軌道が四つ存在することになり多様な配位様式を取ることが期待される。このことはまた多様な反応型式で錯体と反応することが期待される。

本論文は全 8 章から構成されている。オ 1 章に緒言を置き、オ 2 章でケテン錯体の合成及びその構造、化学的性質について記述し、ジフェニルケテンが $(\pi-C_5H_5)_2V$ 、 $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ 及び $(Ph_3P)_2Pt(PhCH=CHPh)$ と反応し $(\pi-C_5H_5)_2M(Ph_2C=C=O)$ ($M=V, Ti$)、 $(Ph_3P)_2Pt(Ph_2C=C=O)$ を生成すること、ならびにケテン錯体の構造を明らかにし、さらにプロトン供与性溶媒との反応により錯体中でケテンの $C=C$ 結合が開裂しテトラフェニルエタンが生成することを示した。

オ 3 章ではオ 1 章で示された配位ケテンの脱カルボニル反応を $Co_2(CO)_8$ を触媒に用いて接触的に行った結果及び反応機構について述べた。すなわち、ジフェニルケテンが $Co_2(CO)_8$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $\pi-C_5H_5Co(CO)_2$ のような錯体によって、接触的に脱カルボニルされ、おのおの 68、45、5% の収率でテトラフェニルエチレンを生成した。またクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムとの反応では、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、 $Ph_2C=CPh_2$ 、 $Ph_2C=C=CPh_2$ 、 Ph_3PO が得られた。これらの結果からジフェニルケテンの脱カルボニル機構について考察した。

オ 4 章では一酸化炭素加圧下でのジフェニルケテンとコバルトカルボニルとの反応について述べた。ジフェニルケテンを $Co_2(CO)_8$ 触媒存在下、一酸化炭素加圧 (40 気圧) 下で $120^\circ-125^\circ C$ で 40 時間反応させるとケテン三分子から一原子の酸素が脱離した 1-ジフェニルメチレン)-2-(ジフェニルアセトキシル)-3-フェニルインデンが 60% の収率で得られた。このインデン誘導体の生成はジフ

エニルケテンの脱酸素によって生成したジフェニルビニリデンがケテンに1,4-付加し、さらにケテンと反応するものと考えられる。

オ5章ではケテンの先駆体である α -ハロゲン化カルボン酸ハライドとコバルトカルボニルとの反応について検討した。 α 、 β 、位に水素を持たない $\text{Ph}_2\text{CClCOCl}$ のような場合には $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ により脱ハロゲン、脱カルボニルにより $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ と $\text{Ph}_2\text{CHCHPh}_2$ を生成するのに対し、 β 位に水素を有する場合には脱ハロゲン、脱カルボニルにより生成するカルベン錯体の β 位水素の脱離および転位反応による錯体の形成とカルベンの累性化によるオレフィンが生成する。例えば α -ブロム- α -フェニル酪酸プロミドと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との反応では $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3 \cdot \text{Co}_2(\text{CO})_6$ 、 $\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$ 、 $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ が各々、22、23、27%の収率で得られ、 α -クロロ- α -フェニルプロピオン酸クロリドでは $\text{PhCH}_2\text{C}\text{Co}_3(\text{CO})_9$ 、 $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ 、 PhCH_2CH_3 が15、7、3%の収率で生成した。また、 α 位に水素を有する RCHXCOX では $\text{RC} \cdot \text{Co}_3(\text{CO})_9$ が得られる。

オ6章ではアルキル錯体とくに $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2$ および $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$ とケテンとの反応について検討し、その結果からケテンに対すると遷移金属アルキル錯体と非遷移金属アルキル化合物との反応性の相異について考察した。 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti} : \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$ を56%の収率で与えた。一方、 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N} : (\text{PPh}_3)_3$ との反応では挿入反応は全く起らず、 $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 等を与えた。

オ7章では安定なアルキル錯体であるアルキニル錯体とケテンとの反応を検討した結果について述べた。ケテンは $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{C}\equiv\text{CR}$ や $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{LC}\equiv\text{CR}$ と容易に反応し、新しい型の錯体である σ -シクロブテノニル錯体が高収率で生成することを見出した。これら σ -シクロブテノニル錯体の諸性質について本章で考察した。

オ8章ではオ7章と関連し、ケテンと類以の反応性をしばしば示すイソシアネートとアルキニルとの反応を検討し、エチニル錯体の $\text{C}-\text{H}$ 結合間にイソシアネートが形式的に挿入した生成物を与えることを見出し、その反応機構について考察した。例えば $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PBu}_3)_3\text{C}\equiv\text{CH}$ とトリルイソシアネートを反応させると64%の収率で $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PBu}_3)_3\text{C}\equiv\text{CCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ が生成する。一方置換エチニル錯体はイソシアネートと反応しなかった。

論文の審査結果の要旨

ケテンは累積二重結合を有し、二組の π 結合電子対と二組の孤立電子対をもっているため、金属錯体と反応した場合にどのような挙動を示すか興味ある問題であるが、まだ殆んど研究が行なわれていない。洪君の論文はケテン類と種々の有機金属錯体との相互作用について研究し、ケテンの配位した金属錯体の構造と反応性や、錯体触媒存在下におけるケテンからカルベンの生成などを明らかにしたもので、全8章から成っている。

まずジフェルケテンと種々の金属錯体との反応によって、例えば $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ で示されるようなバナジウム、チタン、白金の錯体が単離され、いろいろな測定結果からこれらの錯体

の構造が推定された。またこれらの錯体はアルコールやカルボン酸と反応するとテトラフェニルエタンを生成する。このことは配位によってケテンのC=C間が切れ易くなり、ジフェニルカルベンを生成したものと考えられる。

次に接触的にケテンからカルベンを生成するような触媒を探索した結果、コバルトカルボニル存在下でジフェニルケテンからテトラフェニルエチレンが触媒的に生成することが見出された。またロジウム錯体触媒の存在下ではテトラフェニルアレンを副生し、その生成機構が考察されている。CO加圧下の反応ではケテン3分子から1原子の酸素が脱離したフェニルインデン誘導体が得られたが、これは中間にカルベン $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}$ を生成してケテンに付加するものと考えられる。

更にケテンの先駆体 α -ハロゲン化カルボン酸ハライドもコバルトカルボニルによって脱ハロゲン、脱COされ、カルベンを中間体とする種々の反応性を示すことが明らかにされた。

またアルキニル金属錯体とケテンとの反応を検討した結果、アルキニル基にケテンが環化付加し、新しい型の錯体である σ -シクロブテニル錯体が高収率に生成することが見出され、この錯体の性質が考察されている。この反応に関連して、ケテンと類以の構造のイソシアナート類とアルキニル金属錯体との反応が検討されたが、この場合はエチニル錯体の $\equiv\text{C}-\text{H}$ 結合間にイソシアナートが形式的に挿入した生成物が得られることが明らかにされた。

以上、洪君の研究はケテン類と種々の金属錯体との相互作用について、有機金属錯体化学に多くの新しい知見を加えたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められた。