



Title	遷移金属錯体を経るヘテロクムレンの新しい有機反応に関する研究
Author(s)	衣笠, 一成
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30765
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【7】

氏名・（本籍）	衣 ^{きぬ} 笠 ^{がさ} 一 ^{かず} 成 ^{まさ}
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2 7 7 1 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 24 日
学位授与の要件	工学研究科石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	遷移金属錯体を経るヘテロクムレンの新しい有機反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 阿 河 利 男 (副査) 教 授 竹 本 喜 一 教 授 笠 井 暢 民 教 授 松 田 住 雄 教 授 大 平 愛 信 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 桜 井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、遷移金属錯体を経るヘテロクムレンの新しい有機合成への利用を開発することを目的とし、金属カルボニル存在下ヘテロクムレンとアセチレン化合物との反応を研究した成果を述べたものである。その内容は、緒言、本文3章および総括とからなっている。

緒言では、本研究の位置づけおよび目的を述べている。

第1章では、無触媒下ではアセチレン化合物と反応しないイソシアナートあるいはカーボジイミドのようなヘテロクムレンが鉄カルボニル共存下においてアセチレン化合物と反応して興味深い複素五員環化合物を与えることを述べている。すなわち、フェニルアセチレンとの反応から、アセチレンとヘテロクムレン（イソシアナート、カーボジイミド）との1：2付加体であるベンジリデン—ヒダントインおよびベンジリデン—イミダゾリジン誘導体がそれぞれ生成すること、そしてこれら生成物のベンジリデン基の α —位の水素は、アセチレン水素の1、2—転位したものであることを明らかにしている。

一方ヘテロクムレンとジフェニルアセチレンとの反応からは、カルボニル化生成物であるピロリン誘導体が生成することを述べている。さらにこれら反応の中間体として2つの型のアセチレン錯体すなわちフェニルアセチレンのヒドリドアセチリド鉄カルボニル錯体およびジフェニルアセチレンの“doubly σ -bonded”鉄カルボニル錯体の生成を示唆している。

第2章では、金属カルボニル存在下ジフェニルケテンとジ置換アセチレンとの反応について検討し、鉄カルボニルを用いた時、ケテンとジフェニルアセチレンとの反応から主成物としてカルボニル化生成物であるシクロペンテン—1、2—ジオンが、一方ニッケルカルボニルを用いた場合DMF中における同様の反応からシクロペンテン—1、3—ジオン誘導体がそれぞれ“中間体錯体”を経て生成すること、ジ—*t*—ブチルアセチレンとケテンとの反応からは金属カルボニルの存在に関係なく1：1

付加体であるシクロブテノン誘導体が生成することを述べている。さらに反応機構を詳細に検討し上記1、2-ジオンおよび1、3-ジオン誘導体の生成のために“doubly σ -bonded”鉄錯体およびアシルーニッケル結合を有するニッケルシクロブテノン錯体がそれぞれ中間体として重要な役割を果たしていると推察している。

第3章では鉄カルボニル存在下、ジフェニルブタジインとカーボジイミドとの反応は3種類のピロリン誘導体、すなわちカルボニル化生成物であるフェニルエチニル-イミノピロリノン（以下Aと略記）の他に、イソシアニド基の挿入生成物であるフェニルエチニル-ビス（イミノ）ピロリン（B）およびトリス（イミノ）ビピロリノン誘導体（C）を与えることを述べている。そして、ビピロリノン（C）は第1段階で生成したピロリノン（A）が鉄カルボニル存在下カーボジイミドと反応して生成すること、ピロリン（B）および（C）のビス（イミノ）ピロリノン環の形成にカーボジイミドと鉄カルボニルとから生成したイソシアニド錯体のイソシアニド基が関与することを実験により立証している。さらに反応機構に関してこれらピロリン誘導体の生成のためにアセチレンの“doubly σ -bonded”錯体が反応性中間体として重要な役割を果たしていると推論している。

総括では以上の結果および考察をまとめている。

論文の審査結果の要旨

現在、化学工業界に於てイソシアナート、カーボジイミドおよびケテンのようなヘテロクムレンは繊維、プラスチック、医薬品などの原料として重要な位置を占めている。こういった種々の用途の開発は、これらヘテロクムレンの高い反応性を利用した広範囲な基礎的研究の積み重ねの成果によっている。しかしながらヘテロクムレンと遷移金属化合物との反応に関する研究はヘテロクムレンを配位子とする有機金属錯体の合成に関するものであって、有機合成への利用に関してはほとんど報告されていない。

本論文は、金属カルボニル存在下、種々のヘテロクムレンとアセチレン化合物との反応から他の方法では合成困難な多くの有機環状化合物が“中間体錯体”を経て容易に好収率で生成するという合成化学的に注目すべき結果を記述したものである。また反応機構の詳細な議論から“アセチレン-金属カルボニル錯体”が極めて重要な中間体であるという考えを提唱している。

以上のように本論文は、ヘテロクムレンとアセチレン錯体との反応を解明すると共に、ヘテロクムレンの新しい有機合成への利用の可能性を示唆したものであって、学術ならびに応用の両面において大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。