OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	カルベンに関する基礎的研究
Author(s)	山本, 嘉則
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/510
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)	山本嘉則
学位の種類	工学博士
学位記番号	第2011号
学位授与の日付	昭和45年3月30日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**カルベンに関する基礎的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 守谷一郎 (副査) 教授 中崎昌雄　教授 又賀昇

論文内容の要旨

本研究は，カルベンのスピン状態と化学反応性との関連性を明かにすることおよびカルベンの新しい反応の開発を目的として，1重項，3重項，5重項カルベンについて検討すると共に有機金属化合物とカルベンとの反応を試みた。その結果，スピン状態と化学反応性との関係について数多くの知見を得ることに成功し，また π-アリルニッケルブロマイドとジアゾ酢酸エチルとが反応しブタジエン誘導体を与えることを初めて見出した。すなわち，2価炭素への水素転移は1重項状態で起りハイドライド転移であることを明かにし，転移傾向は H>Ph であることを直接的な方法で証明した。また水素転移によって生成するオレフィンの立体化学は1重項カルベンのコンホメーションを考えることによって合理的に説明されることを指摘した。さらに，化学的挙動に関しては全く未知であった5重項カルベンのオレフィンに対する反応性を初めて明かにし，1重項—5重項の intersystem crossing が遅いのではないかと提唱した。また 77°K における UV スペクトルと室温における Flash photolysis のスペクトルとが同一であることから，77°K と室温とで同一のカルベンが生成したことを明かにし，77°K の物理化学的知見と室温における化学反応性とを対応させることができることを証明した。また有機金属化合物とカルベンとの新しい反応を見出し，合成化学経路として開発される端緒を開拓した。

論文の審査結果の要旨

カルベンはそのスピン多重度によって化学反応が支配されるという従来の化学種にはみられない一面をもっていて，一方反応性が高く有機合成化学上重要な反応試剤である。

本論文は，これらの点に着目し，カルベンのスピン多重度と化学反応性との関係について新し

い多くの知見を得て，さらにカルベンと有機金属化合物との新しい反応を見出している。すなわち，(1) 2価炭素への水素転移は1重項状態でおこることを確立している。(2) 水素転移によって生成するオレフィンの立体化学を明確にしている。(3) 5重項カルベンの反応性を始めて明かにし，興味ある結果を得ている。(4) カルベンとπ-アリル錯体との反応によって，ブタジエン誘導体を与えることを明かにした。(5) ESR, UV, Elash Photolysis 等の物理化学的手段により，カルベンの物理化学的性質について学問的に貴重な知見を得ている。これらの成果は高く評価される。