

氏 名	中 條 善 樹 ちゆう じょう よし き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 674 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 7 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	Carbon Dioxide Fixation by Metal Complexes and Related Reactions (金属錯体による二酸化炭素の固定及びその関連反応)

論文調査委員 (主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は金属錯体を用いて二酸化炭素を化学的に固定する方法ならびにそれと関連して、炭酸化、脱炭酸、炭酸移動などをともなう有機合成反応を開拓した結果をまとめたもので、3編9章からなっている。

第1章ではシアノメチル銅(I)およびフェニルアセチレン銅錯のホスフィン錯体が二酸化炭素を可逆的に固定することを見出している。即ち、これらの錯体は低温(たとえば0℃)において二酸化炭素と反応して対応するカルボン酸銅(I)の錯体となるが、高温では(たとえば70℃)二酸化炭素を放出して、もとの錯体にもどる。この変化は可逆的で、吸収—放出のサイクルをくりかえし行うことが出来る。このような温和な条件下で二酸化炭素の可逆的固定が見出されたのはこれがはじめてである。また、シアノ酢酸銅(I)錯体中のカルボキシル基部位は活性メチレン化合物、たとえば、シクロヘキサノンに転移することを示した。即ち、上記の銅錯体が活性メチレン化合物のα-位炭酸化の触媒として作用することがわかった。

第2章は銅(I)の炭酸水素酸塩を新しく合成した結果ならびにそれによる二酸化炭素の化学的固定をのべている。ホスフィンやイソニトリルを配位子とするトプトキン銅(I)の錯体は二酸化炭素を可逆的に固定するが、その炭酸化された錯体を水で処理すると、炭酸水素銅(I)錯体が生じ、これは結晶として単離される。この錯体は水に対して安定で、水中で二酸化炭素の可逆的固定を行う。また、DMF中で炭酸部分の転移によってシクロヘキサノンを炭酸化する。以上の知見は水中における炭酸化触媒を提供する。さらに、炭酸水素銅(I)錯体はプロピレンオキシドに対して炭酸転移を行い、プロピレンカーボナートを与える。

第3章はシアノ酢酸銅(I)からプロピレンオキシドへの炭酸転移反応をのべている。プロピレンカーボナートが生成する。第1章で得られた知見とあわせ、シアノメチル銅(I)がプロピレンオキシドと二酸化炭素の反応の触媒として作用することがわかった。

第4章はマグネシウムやマンガン(II)の2-イミダゾリジノン-1-カルボキシラート錯体の合成とそれらからの炭酸転移反応をのべている。この結果は、金属ビオチン酵素の作用機構解明に重要な知見であ

る。

第5章では β -ケト酸銅(IおよびII)の脱炭酸をしらべ、それが2段階で進行することをあきらかにしている。即ち、第1段階では、室温乃至70℃でおこり、計算量の半分の二酸化炭素が放出され、残りの半分はより高温、たとえば120℃、で放出される。第1段階で、脱炭酸をおこした部分の銅が未反応のものをエノル化して、より安定なものを生ずるためである。この現象はエノル化しうる水素原子をもつ β -ケト酸銅に一般的にみられるものである。

第6章は α -ケト酸銅(I)の脱炭酸によるアシル銅錯体の生成をのべている。アシル銅は金属銅に塩化アシルを作用させることによってもつくり出ることが出来る。

第7章は π -アリルニッケル錯体と二酸化炭素との反応で γ -ブチロラクトンが生成する新反応をのべている。また、この反応系にブタジエンを共存させるとクロトノラクトンが主生成物となる。これらの反応は π -アリル配位子とニッケルとの間に二酸化炭素が挿入するスキームで合理的に説明されている。

第8章はビニル酢酸アリルとニッケル(0)やパラジウム(0)錯体との反応をのべている。生成物はクロトノラクトンである。低原子価遷移金属錯体のアリルエステル基への挿入を主要な素反応とするもので、前章の成果と関連して見出された反応である。

第9章はカルボニル基の α -位に電子吸引基をもつカルボン酸のアリルエステルをパラジウム(0)錯体で処理すると脱炭酸がおこり、アリル基とカルボン酸のアルキル部位との結合がおこる反応を述べている。パラジウム(0)体の挿入による π -アリル・カルボン酸パラジウム(II)錯体が中間体となっていることを示した。

論文審査の結果の要旨

二酸化炭素を原料とする新しい有機合成反応の開拓は有機化学の立場からのみではなく、資源の有効利用の立場からも極めて重要な研究課題である。この目的に対して一つの有力なアプローチは、二酸化炭素を金属錯体に固定活性化させることである。本論文は金属、とくに銅の錯体による二酸化炭素の可逆的固定化を見出し、また、これと関連して、炭酸化、脱炭酸化、炭酸転移をともなった遷移金属錯体の新反応を開拓した結果をまとめたものである。得られた主な成果はつぎのようである。

1. シアノメチル銅(I)およびフェニルアセチレン銅(I)のホスフィン錯体が温和な温度領域(0°~70℃)で二酸化炭素を可逆的に固定することを見出した。即ち、低温域で二酸化炭素を吸収して相当するカルボン酸銅錯体となり、高温域では二酸化炭素を放出してもとの錯体にもどる。このような温和な温度条件下における二酸化炭素の可逆的固定ははじめてのものである。

2. 上記のカルボン酸銅(I)錯体のカルボキシル部位がシクロヘキサノンやプロピレンオキシドに転移し、相当する炭酸化物を与えることを見出した。この知見は、上記の銅(I)錯体やカルボン酸銅(I)錯体が炭酸化の触媒として働くことを示したものである。

3. 銅(I)の炭酸水素塩をはじめて合成し、また、それが水中で分解することなく二酸化炭素を可逆的に固定することを示した。この結果は水中で炭酸化する新しい触媒系の可能性を示唆している。

4. マグネシウムやマンガン(II)の2-イミダゾリノン-1-カルボキシラート錯体を合成し、それら

からの炭酸転移反応をあきらかにした。この知見は金属ビオチン酵素の作用と関連して興味がある。

5. β -ケト酸銅(IおよびII)の脱炭酸が2段階で進行することを見出し、その機構をあきらかにした。ケトンの選択的アルキル化の新しい方法を提供するものである。

6. α -ケト酸銅(I)の脱炭酸によってアシル銅を合成した。二酸化炭素を用いる合成反応やその他多くの有機合成に有用な化学種である。

7. π -アリルニッケル錯体と二酸化炭素とから γ -ブチロラクトンを生成する反応を見出した。 γ -ラクトン類の新合成法として注目される反応である。

8. カルボニル基の α 位に電子吸引基をもつカルボン酸のアリルエステルをパラジウム(0)錯体で処理すると脱炭酸がおこりアリル基とカルボン酸のアルキル部位とが結合したアリル誘導体を生成する反応を見出し、その反応機構をあきらかにした。

以上を要するに本論文は銅(I)錯体による二酸化炭素の可逆的固定を見出し、また、これと関連して、炭酸化、脱炭酸、炭酸転移等を利用した数個の有用な合成反応を開拓し、二酸化炭素の化学的利用法の開発に大きく貢献したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。