

報告番号 ※ 甲第999 号

## 主論文の要旨

題名 *Studies on Organometal-Nitrogen Bonds*  
有機金属-窒素結合に関する研究

氏名 鈴木寛治

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第 999 号

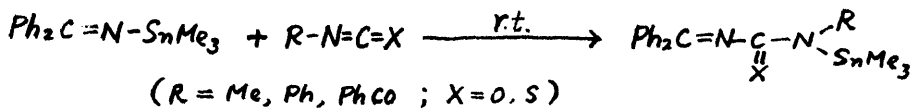
氏名

鈴木 寛治

金属-窒素結合を有する有機金属化合物の化学は、最近、多くの化学者の注目のところとなり、現在、最も盛んに研究されている分野の一つに数えられる様になった。本論文では、金属-窒素結合を有する有機金属化合物、特に、第IV族有機金属化合物および若干の遷移金属錯体について、金属-窒素結合の生成とその反応性、さらにその結合の特性を利用して、新しい有機合成反応について研究した結果を述べた。本論文の第三章においては、研究の対象を金属-炭素結合の反応性にもまで拡張して、遷移金属錯体触媒によるアセチレンとアルフィンの選択的環化三量化反応について検討した。以下、本論文の章に従って要旨を記す。

## 1-1 N-トリメチルスズ(ジフェニルメチレン)アミンとイソシアナート、イソチオシアナートとの段階的付加反応:

N-トリメチルスズ(ジフェニルメチレン)アミンは一当量のイソシアナート、イソチオシアナートと反応し、スズアミンの Sn-N 結合にヘテロクムレンが挿入した 1/1 付加体を高収率で生成した。またその構造が直鎖状であることは、質量分析、紫外線吸収スペクトルにより確認した。



この 1/1 付加体の構造について、核磁気共鳴スペクトルを測定し、室温付近では、トリメチルスズ基が窒素原子と結合していることが明らかになった。1/1 付加体に対し、さらにもう一当量のイソシアナート、イソチオシアナートと付加させた場合、反応経路は二当量目のヘテロクムレンには関係なく、一当量目のヘテロクムレンの種類によってのみ支配されることを見出した。すなわち、イソシアナートとの 1/1 付加体は、もう一モルのイソシアナートとのみ反応し、環状生成物(トリアジン誘導体)を与えるのに対し、イソチオシアナートとの 1/1 付加体は、イソシアナート、イソチオシアナートのいずれとも反応し、直鎖状のヒラレット誘導体を選択的に与えた。これらの反応は、ベタインを共通中間体とする次の機構によって、統一的に説明される。

## 主論文の要旨

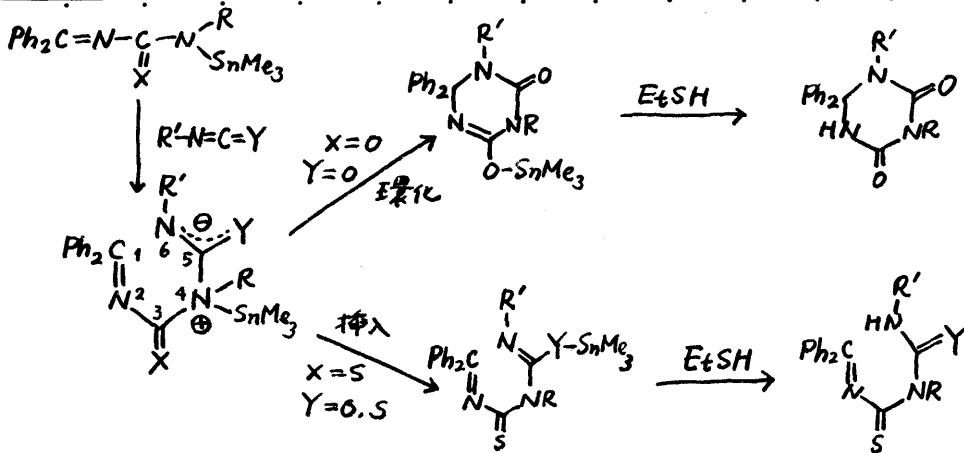
報告番号

※甲第

号

氏名

鈴木寛治

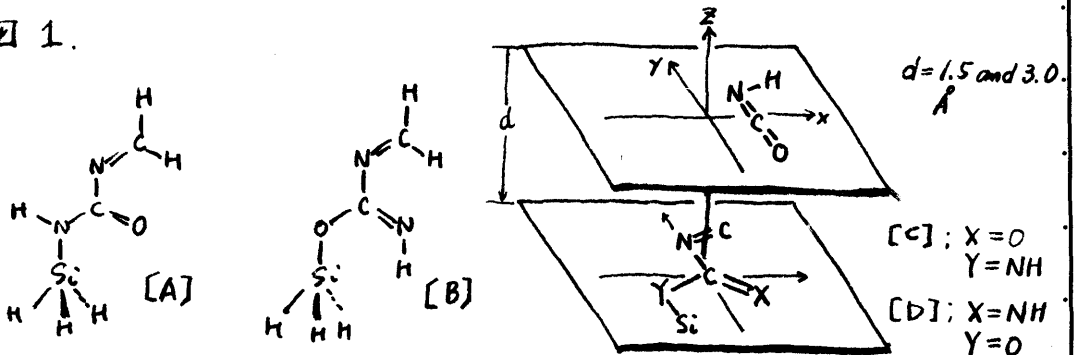


$X=O$  の場合には、その電子求引性のため  $C(1)$  に対する  $N(6)$  の求核攻撃が促進され環化が起るのに対し、 $X=S$  の場合、 $C(1)$  の電子密度はそれ程低下せず、従って  $SnMe_3$  基の移動 ( $N(4) \rightarrow Y$ ) が  $C(1)$  に対する  $N(6)$  の求核攻撃に優先し、直鎖状生成物が与えられると考えれば合理的に説明される。

### 1-2 シリルイミンとイソシアナートの環化反応に対する、半経験的 SCF-MO による考察

$N$ -トリメチルケイ素(ジフェニルメチレン)アミンは先のスズアミンと同様、一当量のイソシアナートと反応して直鎖状挿入生成物を与え、さらにもう一当量のイソシアナートと反応し選択的にトリアジノン誘導体のみを与えて、異性体であるキサジアジノンの生成が完全に抑えられることが先に報告されている。この選択的なトリアジノン生成の反応経路を解明するため、図1に示すモデル化合物[A],[B]および遷移状態モデル[C],[D]について CNDO/2 近似で MO 計算を行なった。

図 1.



## 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

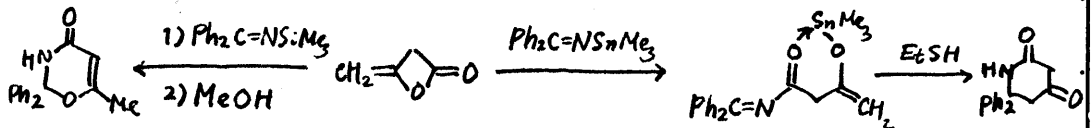
氏名

鈴木寛治

その結果、環化は Diels-Alder 型環状付加反応によって起こるのでなく、より安定な 1,1 付加体 [A] のアミノ窒素原子上に存在する不対電子がイソシアナートの中心炭素原子を求核攻撃して開始される多段階反応によって起こると結論された。また同時に、Si 原子と N あるいは O 原子との間の (p-d) $\pi$  相互作用の存在と、その程度を MO 計算で評価した。

## 1-3 N-トリメチルケイ素- および -スズ(ジフェニルメチレン)アミンとジケテンとの反応。

ジケテンは通常、有機合成的にはアセチルケテンと等価と見做され、 $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  と反応し、1,1 付加体として三種の異性体を与えるが、メタノール分解の結果、オキサジノン誘導体のみを生成した。これに対し  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSnMe}_3$  との反応ではキレート配位を保持し 1,1 付加体が選択的に生成した。さらにそのエタンチオール分解で、ヒロペリジン誘導体を定量的に得た。この反応において、ジケテンが  $\text{CO}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2$  という全く新しい Symthon として作用していることを明らかにした。



## 1-4 N,N'-ビス(トリメチルケイ素)-1,2-ジアミンを用いたイミダゾリジンの改良合成法。

Si 原子のヘテロ原子に対する親和性の序列は  $\text{O} \gg \text{N} \geq \text{S}$  であることが見出されている。従って Si-N と Si-O の親和性の差を駆動力とする有機合成プロセスを組み立てることができる。イミダゾリジンは従来、1,2-ジアミンとカルボニル化合物との縮合反応によって合成されてきたが、この反応は長時間の加熱を必要とし、しかも平衡反応であるため、生成した水を系から完全に除去する必要があった。N 原子上に Si 原子を置換することにより、反応は低温下、短時間で完了し、しかも副生する  $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$  が不活性で、除去が極めて容易なためイミダゾリジン合成の実験操作は簡略化され、その収率は、ほぼ定量的にまで高められた。

## 主論文の要旨

報告番号

※甲第

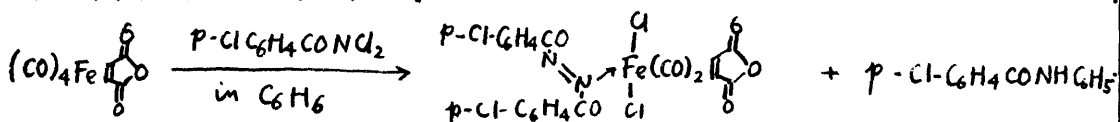
号 氏名

鈴木寛治

遷移金属と窒素の間の最も一般的な結合様式は配位結合で、これまで広く研究されてきた。これに対し、最近、不安定中間体の錯体上での安定化という見地から、ニトレンと遷移金属錯体との相互作用が注目を集めてきた。これまでニトレン錯体を合成するための手段として、殆ど有機アミドと遷移金属錯体との相互作用のみが採用されてきた。これに対し本研究では、低原子価遷移金属錯体に対するN,N-ジクロラミンの酸化付加反応を利用してニトレンを発生させ、有機物との反応および、金属上での安定化について検討した。

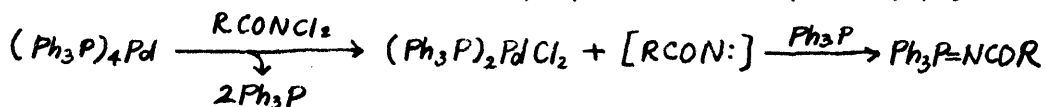
## 2-1 鉄カルボニル錯体とN,N-ジクロラミン、-アミドとの反応

N,N-ジクロラミンおよび-アミドはFe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>と反応し、鉄による脱ハロゲン化の結果、ニトレンまたはニトレノイドが中間体として発生することが明らかになった。その直ちに鉄錯体からCOを引き抜き、それぞれ対応するイソシアナートを与えることを見出した。オレフィン、アセチレン等の受容体を共存させてもニトレン付加体は生成せず、脱ハロゲン化およびCO引き抜きが配位子圏内で起こっていることが明らかになった。ニトレン中間体によるCO引き抜きを抑制、同時にニトレン付加体を得るため(無水マレイン酸)鉄テトラカルボニルと反応させ、ニトレン中間体を經由する安定な反磁性錯体を得た。

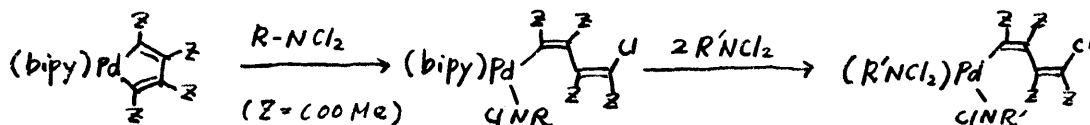


## 2-2 パラジウム錯体とN,N-ジクロラミン、-アミドとの反応

遷移金属錯体とN,N-ジクロラミンとの反応で、ニトレン中間体が生成することを確認するため、テラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとの相互作用について検討した。その結果ホスフィンイミンが得られ、ニトレン中間体の存在が確認された。



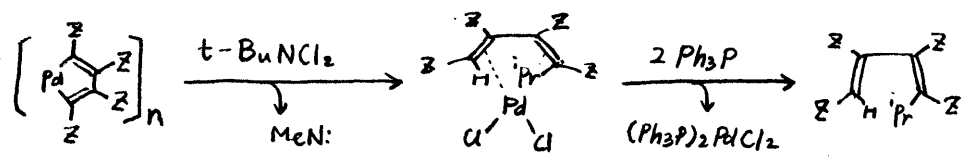
次いで、ビヒロジンパラジウムアシクロペンタジエンはN-Cl結合によりPd-C結合が断裂し、Pd-Nの結合を持つ、β-ブタジエンル錯体を与えた。



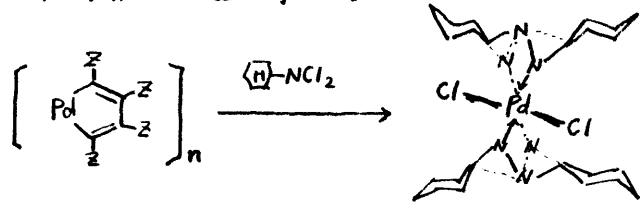
# 主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 **鈴木寛治**

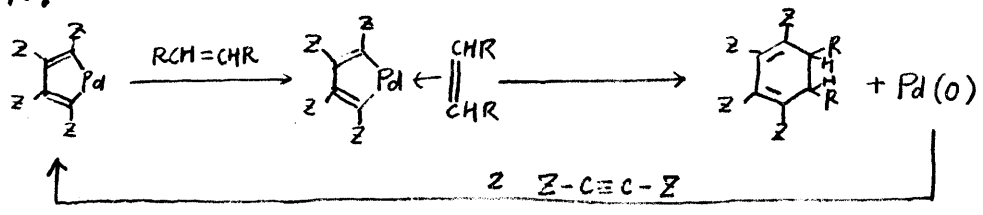
生成物が Pd-N の結合を持つことからパラジアシクロペンタジエン環の開裂は、イオン機構で起こるのではなく、協奏機構あるいはラジカル機構で起こることが示唆される。生成したニトレン中間体の配位による安定化を容易にするため配位不飽和なパラジアシクロペンタジエンオリゴマー錯体と t-BuNCl<sub>2</sub> と反応させると予想に反し、メチルニトレンの脱離を伴って、π-ジエン錯体を生成した。



ニトレン中心へのアルキル基移動を抑え、ニトレン錯体を得るため、N,N-ジクロロシクロヘキシルアミンと反応させ  $(C_6H_{11}N)_4PdCl_2$  という組成の安定な錯体を得た。X線構造解析の結果、シクロヘキシルニトレンの二量体が Pd 上で起こっているという点で特異な構造を示した。



本論文の第三章では、研究を金属-炭素結合の反応性にまで拡張し、Pd 錯体の触媒とするアセチレンとオレフィンの環化共三量化反応について述べる。パラジアシクロペンタジエンはアセチレンジカルボン酸ジメチルエステル三量化の触媒となることが知られていたが、この系に、オレフィンを共存させると選択的に環化共三量化反応が進行し、シクロヘキサジエン誘導体が生成することを見出した。



反応機構を解明するため、ノルボルナジエンパラジアシクロペンタジエンを合成し、この錯体が反応中間体であることを確認した。