OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON NEW ORGANIC REACTIONS VIA ORGANOMETAL CARBONYLS
Author(s)	Fukuoka, Shinsuke
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24458
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)	福岡伸典（ふくおかしんすけ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第2261号
学位授与の日付	昭和46年3月25日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**有機金属カルボニルを用いる新しい有機反応に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 堤　繁 (副査) 教授 松田住雄　教授 大河原六郎　教授 阿河利男　教授 大平愛信 教授 竹本喜一　教授 笠井暢民　教授 桜井　洸

論文内容の要旨

本論文は金属カルボニルからの新しい有機金属カルボニル錯体の生成および、それを用いる新しい有機反応の開拓を目的としてなされた研究の成果を、記述したものであり、その内容は緒言・第1章第2章・第3章および総括とからなっている。

緒言では本研究の目的とその内容についての概要を記述している。

第1章では、リチウムジメチルアミドがニッケルカルボニルと反応してカルベン型配位子を有する新しいアニオン性錯体であるリチウムジメチルカルバモイルニッケルカルボニラートを与えること、そしてこの錯体の分解挙動を検討することにより、この錯体は空気中では不安定であるが、窒素雰囲気では安定に存在し、温和な条件下での効果的な求核的カルバモイル化試剤となりうることを述べている。

また、本錯体はフェニルアセチレンと反応して三重結合にカルバモイル基が二つ付加した生成物であるフェニルコハク酸アミド誘導体を与え、さらに一般的に求核的置換反応を受けにくいハロゲン化アルケニルあるいは、ハロゲン化アリルなどなのハロゲン化物やベンゾフェノンを良好にカルバモイル化して、相当するカルボン酸アミド誘導体あるいは、オキシカルボン酸アミド誘導体を与えることを述べている。さらに類似した方法によって生成するアニオン性錯体であるリチウムアシルニッケルカルボニラートおよび、カリウムT－ブトキシカルボニルニッケルカルボニラートとこの錯体との構造および反応性に関して、それらの錯体の溶液中での赤外線吸収スペクトルから得られる知見をもとにして、考察を加えている。

第2章では、アルキルモノクロロアミンあるいはN－クロロベンズアミドがニッケルカルボニルと反応して一酸化炭素挿入生成物である対応する尿素誘導体を与えることを述べ、さらに有機ハロゲン化物とニッケルカルボニルとの反応と関連して、その反応過程について検討している。

第3章は、オレフインオキシドと有機金属カルボニル錯体との反応に関するもので

(1)オレフインオキシドのアルデヒド、あるいはケトンへの異性化反応

オレフインオキシドの二量化による五員環ラクトンあるいは、α,β不飽和ケトンの生成反応

金属—炭素結合へのオレフインオキシドの挿入反応

カルボニル化によるオキシカルボン酸の生成反応

などの新しい型の反応の生起することを述べ、オレフインオキシドを用る、新しい有機合成反応の可能性を示している。

総括では、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

金属カルボニルを用いる研究は従来数多く行なわれており、合成面でも新しい分野が開拓されつつあるが、配位子として、反応点に窒素を含む有機基をもつ有機金属カルボニル錯体の生成およびそれを用いる合成反応に関しては、まだ報告されていない。

本論文は、カルバモイルニッケル錯体の生成および、その有機反応への利用、さらにオレフインオキシドと、有機金属カルボニル錯体との反応について述べたもので、次のような重要な知見を得ている。

(1)ニッケルカルボニルとリチウムジメチルアミドとの反応から、アニオン性のカルバモイルニッケル錯体が生成する。

(2)この錯体はアセチレン化合物と反応して二つのカルバモイル基を付加させ、また二重結合を分子内に含む有機ハロゲン化物、あるいはベンゾフェノンを求核的にカルバモイル化する。

(3)アルキルモノクロロアミンあるいはN—クロロベンズアミドとニッケルカルボニルとの反応から一酸化炭素挿入をともなう二量化により、尿素誘導体が生成する。

種々の有機金属カルボニル錯体とオレフインオキシドとの反応において、たとえば、スチレンオキシド二分子からのα,β—ジフェニル—γ—ブチロラクトンの生成反応に見られるような、種々の新しい型の反応が生起する。

以上を要するに、本論文は金属カルボニルからの有機金属カルボニル錯体の生成および、それを用いる新しい有機反応に関する研究成果を記述したよのであり、本論文における結果は金属錯体を用いる有機合成の分野に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。