



Title	一酸化炭素の利用に関する基礎的研究
Author(s)	梁, 孟宝
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28440
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

【 8 】

氏 名・(本籍)	梁	孟	宝
	やん	めん	ば
学 位 の 種 類	工	学	博 士
学 位 記 番 号	第	310	号
学位授与の日付	昭 和 37 和 3 月 26 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	一酸化炭素の利用に関する基礎的研究		
論 文 審 査 委 員 (主査)	教 授 堤	繁	
	(副査)	教 授 八 浜 義 和	教 授 大 竹 伝 雄
		教 授 松 田 住 雄	教 授 船 久 保 英 一
		教 授 桜 井 洸	教 授 小 森 三 郎
			教 授 新 良 宏 一 郎
			教 授 石 野 俊 夫
			教 授 青 武 雄

論 文 内 容 の 要 旨

一酸化炭素は古くから有機化学工業のひとつの出発物質として注目されてきたが、近年にいたりその有効利用が強くのぞまれている。

しかし現在のところ、一酸化炭素は充分に活用されていない。一酸化炭素はその構造および反応性からみて、合成化学面において広く利用されうる可能性をもっている。

著者は一酸化炭素の有効利用をはかるためには基礎的な面での再検討が必要であると考え本研究を行なった。著者は一酸化炭素の反応性を追求し、新しい合成面を開拓するため、まず一酸化炭素と有機金属化合物との反応をとりあげた。一酸化炭素と有機金属化合物との反応はいまだ未開拓の分野でありわずかに一酸化炭素と有機マグネシウムハロゲン化物との高温高压の条件下での反応が研究されているにすぎない。

本論文の第1編では常温常圧の条件下で有機マグネシウムハロゲン化物およびその他の有機金属化合物と一酸化炭素との反応を行なわせ、その反応機構を検討するとともに、有機金属化合物に含まれる金属の変化による一酸化炭素の反応性の変化を明らかにした。

また、一酸化炭素の有機金属化合物に対する反応挙動は有機金属化合物の炭素-金属結合の結合様式、安定性、イオン性、さらに溶媒の塩基度および反応温度などの要因により支配されていることを示した。

第1章においては一酸化炭素と有機マグネシウムハロゲン化物との反応が常温常圧の条件下でも進行することを示し、その中間生成物を単離確認することにより反応過程を明らかにした。すなわち、初めに生成した中間体が活性なためさらに種々のイオニックな反応を行なっていくところの逐次反応であることを明らかにした。第2章においては反応温度-10°Cの条件下では有機リチウム化合物は有機マグネシウムハロゲン化物と同様な反応を行なうことを示した。第3章においては有機金属化合物としてフェニルナトリウムをとりあげ、その不安定性に起因する溶媒効果を明らかにした。すなわち、塩基度の高い溶媒中でフェニルナトリウムと一酸化炭素とを反応させたときは溶媒の配位のため、フェニルナトリウムが安定化され、

一酸化炭素との反応はイオンのな反応過程による生成物を与え、塩基度の低い溶媒を用いたときはフェニルナトリウムが安定化されないため、一酸化炭素との反応はラジカル的な反応過程による生成物を与えることを示した。

第4章では一酸化炭素と有機金属化合物との反応によるベンゾインの生成機構を検討し、有機金属化合物の炭素-金属結合の安定性が重要な要因であることを示した。なお、臭化フェニルマグネシウムと塩化コバルト(Ⅱ)との反応から生成させた塩化フェニルコバルトと一酸化炭素との反応を行ない、炭素-コバルト結合が熱的に不安定であることを利用して、反応温度の影響をしらべ、炭素-金属結合の安定性とそれの一酸化炭素に対する反応性との関連を明らかにした。

第2編においては一酸化炭素と有機金属化合物との反応の特異性に着目し、これを合成化学的な面からさらに詳細に検討することにより、新しい応用分野を開拓せんとした。

その結果、圧力常圧、反応温度 -70°C の条件下で有機リチウム化合物と一酸化炭素とを反応させることにより、対称ケトンの全く新しい合成法が確立されたことを述べた。

第1章においては種々の脂肪族および芳香族のリチウム化合物を -70°C で一酸化炭素と反応させることにより、対応する脂肪族および芳香族の対称ケトンが好収率で合成されることを示した。第2章においては鉄ペンタカルボニルと一酸化炭素との反応性の相違を検討するため、一酸化炭素と有機リチウム化合物との反応により対称ケトンを生ずるさいと全く同様な条件下で、鉄ペンタカルボニルとフェニルリチウムとの反応を行なわせたところ、対称ケトンはえられず、ベンゾインがえられたことを述べた。第3章においてはこれらをもととして対称ケトンの生成機構について検討した。

第3編においてはこれまでハロゲン化芳香族化合物を金属カルボニルあるいは金属塩の存在下に一酸化炭素を反応させることにより合成されていた芳香族カルボン酸が芳香族炭化水素から一酸化炭素とのラジカル反応により直接合成されたことを述べた。

第1章、第2節においては安息香酸がベンゼンから過酸化水素水および鉄(Ⅱ)塩の存在下における一酸化炭素との反応により合成されたことを述べた。同様に第2節においてはトルエンからフェニル酢酸が合成され、第3節においてはエチルベンゼンから α -フェニルプロピオン酸が合成されたことを述べた。第2章においてはその反応過程について検討した。

論文の審査結果の要旨

この論文は有機金属化合物と一酸化炭素との反応を主体と 0°C 以下とくに -70°C 附近の低温度におけるカルボニル化合物の合成を目的としたものである。

従来この方面の研究は少く、かつ $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、一酸化炭素100気圧のような比較的高温、高圧において行われるのが普通であった。

著者は現在一酸化炭素がアンモニア、メタノールの合成、またはオキシ反応に用いられている以外には根本的な利用面が少く、一方資源的には酸素製鋼法の発展に伴い副生ガスとして多量に得られる現状にかんがみ、一酸化炭素の合成方面への新しい利用を目的として、その基礎研究を行ったもので、本文3篇からなっている。

第1篇は4章からなり、第1章では有機マグネシウムハライド（グリニャール化合物）第2章は有機リチウム化合物、第3章は有機ナトリウム化合物と一酸化炭素との反応について述べている。

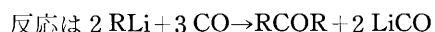
まず RMgX 型のグリニャール化合物と一酸化炭素との反応では最初 RMgCOX なる中間体を生成し、これが分解するとし、 R がフェニルのときにはフェノール、ジフェニル、ベンズアルデヒド、ベンズヒドロール、ベンゾインおよびトリフェニルメタンが生成することを認めている。

つぎに $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ と一酸化炭素との反応を -10°C で行った結果、リチウム化合物はグリニャール化合物に比べて反応性に富むことが認められたが、この反応はその後 -70°C の低温度でも容易に進行して対称ケトンを生成することが見出されるにいたった。

さらに $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ と一酸化炭素の反応では溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、などを用いた結果、溶媒として、テトラヒドロフランを用いたときのみベンゾインを生成することを認め、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ とテトラヒドロフランとの配位化合物の中間的生成を推定している。

第4章ではマグネシウム、リチウム、ナトリウム化合物の一酸化炭素との反応性の相違に対する著者の見解を述べている。

第2篇は有機リチウム化合物と一酸化炭素の反応による対称ケトンの合成に関するもので、3章からなり本論文の主体をなすものと考えることができる。



のように進行すると考えられ、この反応を -10°C の温度で行うときには反応生成物が極めて複雑となるが -70°C の低温度で行うときには対称ケトンが収率よく得られることを認めている。

すなわち、フェニルリチウムと一酸化炭素の反応によって55%の収率をもってベンゾフェノンを得、一方4, 4-ジトリルケトン (50%)、ジ-n-ブチルケトン (40%)、ジ-n-アミルケトン (28%)、ジイソプロピルケトン (30%) を、それに相当するリチウム化合物と一酸化炭素との反応によって得ている。

これらの対称ケトンは従来可なり複雑な方法で合成されていたのであるが、著者が新しく提案した方法によって比較的容易に合成されるようになったのである。

なお、一酸化炭素の代りに鉄カルボニルを用いても対称ケトンが得られるが、一酸化炭素のときに比べて収率が劣ることを認めている。

第3篇は芳香族炭化水素のカルボキシル化に関するもので、2章に分かれ、主として Fenton 試薬の存在下における一酸化炭素との反応について述べている。

そしてベンゼンからは安息香酸、ジフェニール、フェノール、トルエンからはフェニル酢酸、ジベンジル、オルトクレゾール、ベンズアルデヒド、さらにエチルベンゼンはトルエンのときと類似の反応生成物を与えることを認めている。

以上要するに本論文は有機金属化合物と一酸化炭素との反応に関する基礎研究を行い、これを基として低温特に -70°C の低温で対称ケトンを合成することに成功したことは、一酸化炭素の反応ならびにその利用について学術的ならびに工業的に貢献するところが大きいものと考えられる。

よってこの論文は博士論文として価値があるものと認める。