

Title	ニッケルカルボニルとハロゲン化物との反応による合成化学的研究
Author(s)	善里, 瑛信
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29755">https://hdl.handle.net/11094/29755</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	善 里 瑛 信 よし りと えい しん
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 7 0 0 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 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	ニッケルカルボニルとハロゲン化物との反応による合成化学的研究
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

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ニッケルカルボニルとハロゲン化合物との反応による新しい有機合成化学反応に関する研究を記述したもので、緒論、第1編～第3編および総括とから成っている。

緒論では、有機遷移金属化合物を用いる合成反応についての概括が述べられ、さらに本研究の目的、方法および特長が述べられている。

第1編では、ベンジルハライドとニッケルカルボニルとの反応をとりあげている。その第1章では、ベンジルハライドとニッケルカルボニルとからの不安定ベンジルニッケル錯体のアルコール分解反応によるエステルの生成、極性溶媒中での分解による対称ケトンの生成などの特徴ある反応が見出されたことを述べている。さらに、この反応における顕著な溶媒効果が系統的に検討され、その反応機構が明らかにされている。

第2章では、芳香族溶媒中におけるベンジル置換反応について述べられ、反応ににおよぼすハロゲン化物の影響、芳香環の電子密度の変化に対する反応性や、配向性の変化の検討から、本反応がベンジルカチオンを含む親電子的置換反応であることが明らかされている。

第2編では、 $\alpha$ -プロモケトンとニッケルカルボニルとの反応をとりあげており、極性の大きいジメチルホルムアミド中では非対称フランを生成し、テトラヒドロフラン中では、1,4-ジケトンを生成するという興味ある反応の生起することが示されている。その第1章では、フェナシルブロミド誘導体を用いた場合、第2章では、一般のアルキル  $\alpha$ -プロモケトンを用いた場合の結果が述べられている。第2章では、非対称フラン生成の反応中間体が  $\beta$ -エポキシケトンであることが明らかにされており、さらに本反応を拡張して、他の方法では合成困難な種々の  $\beta$ -エポキシケトンを一段で合成しうることを見出ししている。

第3編では、有機ニッケル錯体とオレフィンとの反応を検討する目的で、オレフィン共存下におけ

るヨードベンゼンとニッケルカルボニルとの反応が研究されており、オレフィンへのベンゾイル基の特異な付加あるいは置換反応、そして、ラクトンの生成反応が生起することを見出している。また極性溶媒を用いると置換反応が主としておこり、非極性溶媒中では、付加反応およびラクトン生成反応が主としておこることを述べている。

最後の総括では、第1編から第3編までにとりあげた3つのハロゲン化物とニッケルカルボニルとの反応で中間に生成すると考えられる有機金属錯体の金属-炭素結合の性質が総括的に検討され、さらに、これらの有機金属錯体の合成化学面への利用の可能性がのべられている。

### 論文の審査結果の要旨

本研究は、ニッケルカルボニルと種々のハロゲン化物との反応を有機合成化学的見地に立って検討したものである。

まず、ベンジルハライドとニッケルカルボニルとの反応において、顕著な溶媒効果および反応機構を明らかにすると共に、エステル、対称ケトンの生成など特徴ある反応を見出している。

$\alpha$ -ブロモケトンとニッケルカルボニルとの反応においては、テトラヒドロフラン中では、二量化反応による1,4-ジケトン、N,N-ジメチルホルムアミド中では、非対称フランの生成を見出している。また、非対称フラン生成反応における反応中間体が $\beta$ -エポキシケトンであることを明らかにし、他の方法では合成困難な種々の $\beta$ -エポキシケトンを一段階の反応で容易に合成する注目すべき方法を確立している。

さらに、ハロゲン化物とニッケルカルボニルとの反応系にオレフィンを共存させることにより、アシル基のオレフィンへの特異的な付加あるいは置換反応が生起することを見出している。

以上の研究成果は、有機ニッケル錯体の化学に多くの新知見を与え、かつ錯体を用いる有機合成の進歩に貢献するところ極めて大なるものがある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。