



Title	金属カルボニルからの不安定有機金属錯体を用いる合成化学的研究
Author(s)	李, 一成
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30463
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

氏 名・(本籍)	李	一	成
学 位 の 種 類	工	学	博 士
学 位 記 番 号	第	2451	号
学位授与の日付	昭和47年2月25日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	金属カルボニルからの不安定有機金属錯体を用いる合成化学的研究		
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 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民		
	教授 桜井 洸 教授 新良宏一郎 教授 戸倉仁一郎		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は金属カルボニルからの不安定有機金属錯体の生成およびそれを用いる有機合成反応に関する研究の成果を記述したものであり、その内容は緒論および3編からなっている。

緒論では、有機合成反応に用いられる際の金属カルボニルの利点についてふれ、さらに本研究の目的および内容の概要を述べている。

第1編においては、金属カルボニルとハロゲン化物との反応で生成する不安定 σ 錯体の分解挙動に関して述べている。鉄カルボニルのさいは配位不飽和な鉄テトラカルボニルへのハロゲン化物の酸化的付加反応によりアルキルあるいはアシル鉄カルボニルハライドが生成し、その分解によりケトンあるいは二酸化物が得られることを明らかにしている。またコバルトカルボニルとハロゲン化物との反応についても検討を行なっている。また、ハロゲン化物と鉄カルボニル $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ との反応系に電子吸引基を有するオレフィンと共存させるとオレフィンへのフェニル基またはベンジル基の付加あるいは置換反応の生起することを見いだしている。さらに、塩化ベンゾイルと金属カルボニルとの反応についても検討し、特にジメチルホルムアミドを溶媒に用いての $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ との反応からは構造化学的に興味ある新しい錯体、 $\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ 、の生成することを明らかにしている。

第2編においては、遊離の状態では不安定なN-非置換イミンを金属に配位させて安定化せしめ、これを有機合成に用いることについて述べている。ヒドロコバルトカルボニルとアンモニアとから生成するアンモニウムコバルトカルボニラートは芳香族アルデヒドとの反応により第一級アミン誘導体を与えることを示し、更にコバルトヘキサアンミン錯体と種々のアルデヒドとの反応により生成するイミン-コバルト錯体を酸化することによって温和な条件下で好収率でニトリルを合成できる新しい反応の生起することを明らかにしている。

第3編においては芳香族リチウム化合物と鉄ペンタカルボニルとの反応による芳香族アルデヒドの新しい合成法について述べ、さらに s p-炭素と遷移金属間に一酸化炭素の挿入が起ることを述べている。

論文の審査結果の要旨

有機金属錯体の有機合成における役割は、近年とみに重要性を増しており、その中でも特に金属カルボニルおよびその誘導体は、有機溶媒に可溶であること、配位している一酸化炭素のひとつを放出して配位不飽和活性種を形成しうること、および中心金属が容易に酸化あるいは還元をうけることから有機反応における重要な試剤と考えられている。

本論文は金属カルボニルの上記の特性を活用して新しい有機合成反応を開発すること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、つぎの様ないくつかの重要な結論を得ている。

- (1) 配位不飽和な鉄テトラカルボニルに対するハロゲン化物の酸化的付加反応によりアルキルあるいはアシル鉄カルボニルハライドが生成し、その分解によりケントあるいは二量化物が得られる。
- (2) ハロゲン化物と鉄カルボニル $Fe_3(CO)_{12}$ との反応系に電子吸引基を有するオレフィンを共存させるとオレフィンへのフェニル基またはベンジル基の付加あるいは置換反応が生起する。
- (3) 塩化ベンゾイルとコバルトカルボニル $Co_2(CO)_8$ との反応からはベンゼニルトリコバルトノナカルボニル $PhCo_3(CO)_9$ が生成し、特にジメチルホルムアミドを溶媒に用いての鉄カルボニル $Fe_3(CO)_{12}$ と塩化ベンゾイルとの反応からは構造的に興味ある新しい錯体 $HFe_3(CO)_{10}CN(CH_3)_2$ が生成する。
- (4) 遊離の状態では不安定な N-非置換イミンは金属に配位安定化させることにより、有機合成に利用されうる。例えば、コバルトヘキサアンミン錯体とアルデヒドとの反応により生成するイミン-コバルト錯体を酸化することによってニトリルを高収率で合成することができる。
- (5) 芳香族リチウム化合物と鉄カルボニル $Fe(CO)_5$ との反応により芳香族アルデヒドが高収率で合成される。

以上のように本論文において金属カルボニルあるいはその誘導体と有機ハロゲン化物、アルデヒドあるいは有機リチウム化合物などとの反応からの不安定有機金属錯体の生成およびその分解反応を研究し、重要ないくつかの結論を得るとともに、更に興味あるいくつかの有機合成反応を確立したことが述べられている。

以上の結果は金属カルボニルを用いる有機合成に関して多くの重要な知見を与えており、学術的にも工業面においても貢献するところ大であると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。