



Title	含窒素有機化合物の遷移金属錯体を用いる有機合成反応に関する研究
Author(s)	尾上, 弘
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30828
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）	おの 尾	うえ 上	ひし 弘
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	2 7 1 4	号
学位授与の日付	昭和 48 年 3 月 1 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	含窒素有機化合物の遷移金属錯体を用いる有機合成反応に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教 授	守谷 一郎	
	(副査) 教 授	大塚斉之助	教 授 笛野 高之
	教 授	寺西士一郎	教 授 結城 平明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は従来無機化学的見地からの研究は多いが、有機合成化学的には未検討の問題を残している含窒素化合物と遷移金属化合物の反応を検討したもので、内容は大きくわけて3編よりなっている。

第1編では塩化パラジウムを触媒としたベンゾフェノンオキシムのカルボニル化反応により3-フェニルフタルイミジンが得られることよりはじめて、芳香族オキシムとパラジウム、白金、ロジウム化合物の反応により、芳香環オルト位がメタル化されることを明らかにした。これに関連してパラジウム-炭素シグマ結合を有する2価のパラジウムカルボニル錯体の単離にも成功した。オキシムと同様に炭素・窒素2重結合をもつシッフ塩基ではパラジウムに配位すると容易に加溶媒分解をうけることを見出し、Orchin等の報告が誤りであることを明らかにした。

第2編ではシッフ塩基とトートマーの関係にあるエナミンとオレフィン、アリル化合物の反応をパラジウム触媒の存在下に行なった。オレフィンとの反応では分子間酸化還元反応が起り、アリル化合物との反応では加水分解後、好収率でアリル置換カルボニル化合物が得られた。更に1,4ジ置換-2-ブテンとシクロアルカノンエナミンの反応により、これまで合成困難であったビスクロケトンが一段階で合成されることを明らかにした。

第3編では最近注目をあびている固体酸化剤である過酸化ニッケルによる窒素化合物の酸化反応について行なった。o-フェニレンジアミン、ヒドラゾン、アルデヒドとアンモニアの混合物、フェニルヒドロキシルアミン、芳香族アルドキシム等の酸化反応で合成化学的に興味ある種々の知見が得られたが、そのうちでもo-フェニレンジアミンの酸化で容易にベンゼン環の開裂反応が起ってシス、シス-1,4-ジアノー-1,3-ブタジエンが得られたこと、アルデヒドとアンモニアより直接酸アミドが得られたことは特に注目に値するものである。

論文の審査結果の要旨

本論文は、窒素化合物と遷移金属錯体の反応を調べ、新しい合成反応を開発することを目的として行なったものである。

まず芳香族オキシム、シッフ塩基と遷移金属錯体の反応により新しい錯体を合成し、その性質、反応性を調べることにより、興味ある知見を得ている。更にシッフ塩基とトートマーの関係にあるエナミンとアリル化合物の反応をパラジウム触媒のもとに行ないビシクロケトン的一段合成などの新しい反応を見つけている。最後に種々の窒素化合物の過酸化ニッケルによる酸化反応を検討することにより合成化学上価値ある結果を得、更に反応機構についても考察している。以上のように本研究で得られた結果は、遷移金属錯体と窒素化合物の反応を調べる上に有用なる知見を与えるものであり、合成化学の進歩に貢献するところ大なるものであるので、本論文は博士論文として価値あるものと認める。