

Title	STUDIES ON STABLE ORGANONICKEL COMPLEXES
Author(s)	小黑, 啓介
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/811
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	小 黒 啓 介
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 5 9 9 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 24 日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	安定な有機ニッケル錯体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 園 田 昇 教 授 松 田 治 和 教 授 大 平 愛 信 教 授 阿 河 利 男 教 授 竹 本 喜 一 教 授 笠 井 暢 民 教 授 桜 井 洸 教 授 林 晃 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ニッケルを用いた有機反応の中間体に関する基礎的知見を得るために、種々の安定な有機ニッケル錯体を合成し、それらの錯体の性質及び反応性についての研究結果をまとめたもので、6章よりなっている。

第1章は緒言であり、本研究の目的とその意義について述べている。

第2章では、アルキニルニッケル錯体の新しい合成反応について述べている。すなわち、トリエチルアミン存在下、カチオン性ニッケル錯体と末端アルキンとの反応により、アルキニル錯体が容易に得られることを明らかにしている。また本反応は空气中、水分存在下でも、行なうことができ、さらにヒドロキシル基を含むアルキンに対しても用いることができるなど、その有用性を示している。

第3章では、カルベン錯体の合成とその化学的性質について述べている。エチニルニッケル錯体を過塩素酸およびアルコール類と反応させることにより、ニッケルのアルキル(アルコキシ)カルベン錯体をはじめて合成し、さらにこのカルベン錯体が脱プロトン化しやすいことを見出し、カルベン錯体を塩基で処理することにより、共役塩基であるアルケニル錯体が得られることを示している。またこの逆反応も酸を作用させることにより容易に生起させ得ることを見出している。

第4章ではカルベン錯体の構造と結合性について述べている。NMRスペクトルにより、アルコキシカルベン配位子に幾何異性体が存在することを明らかにし、カルベン炭素—酸素間に π 結合性があることを示している。また、ニッケル—カルベン配位子間の回転障壁を求め、その結果ニッケル—炭素間にも π 結合性が存在することを明らかにしている。

第5章では、種々の有機ニッケル錯体とN-ブロモスクシンイミドの反応について述べている。こ

これらの反応により有機ニッケル3価錯体が合成でき、また多重結合炭素に結合した水素が容易に臭素置換されうることを明らかにしている。

第6章は総括で、本研究によって得られた成果を要約している。

論文の審査結果の要旨

本研究は安定な有機ニッケル錯体を合成し、それらの錯体の性質および反応性を解明し、反応中間体としての有機ニッケル錯体に関する基礎的知見を提示したものである。

すなわち、カチオン性ニッケル錯体と末端アルキンとの反応によりアルキニル錯体の合成をおこない、またエチニルニッケル錯体と過塩素酸およびアルコールとの反応により、ニッケルのアルキル（アルコキシ）カルベン錯体の合成に成功するとともに、それらの性質と反応性を明らかにしている。ことにこのカルベン錯体が塩基処理によりアルケニル錯体を与え、また酸処理によりその逆反応が生起するという興味ある挙動を明らかにしている。

またカルベン錯体の構造を解明し、その幾何異性体の存在、ならびに、カルベン炭素-酸素間の π 結合性およびニッケル-カルベン間の π 結合性の存在を明らかにしている。

さらに種々の有機ニッケル錯体とN-ブロモスクシンイミドの反応を試み、安定な有機ニッケル3価錯体の合成にはじめて成功するとともに、その錯体の性質と反応を明らかにしている。

以上のように本論文は種々の有機ニッケル錯体の合成ルートを開くとともに、得られた錯体の構造、性質、反応性を明らかにして、反応中間体としてのニッケル錯体に関し、多くの知見を提示したものである。これらの結果は学術、ならびに応用の両面において、有機金属錯体化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。