The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	コバルトセンの反応性ならびに触媒作用に関する研究
Author(s)	小島, 秀隆
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1286
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

コバルトセンの反応性ならびに触媒作用に関する研究

1974

大阪大学大学院理学研究科

小　島　秀　隆

目　　次

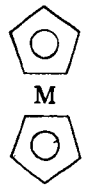
頁
第１章　序　論 …… 1
第２章　コバルトセンによるアクリロニトリンの重合
2.1　序 …… 9
2.2　結　果
2.2.1　ポリアクリロニトリルの構造 …… 9
2.2.2　活性種 …… 10
2.2.3　ポリアクリロニトリル …… 14
2.2.4　錯体のＮＭＲスペクトル …… 16
2.3　考　察 …… 17
2.4　実験の部 …… 19
第３章　オレフィン，アセチレン類との反応
3.1　序 …… 25
3.2　結　果
3.2.1　オレフィン類との反応 …… 26
3.2.2　アセチレン類との反応 …… 28
3.3　考　察 …… 30
3.4　実験の部 …… 31
第４章　エステル交換反応
4.1　序 …… 36
4.2　結　果
4.2.1　酢酸エステルの交換反応 …… 37
4.2.2　溶媒効果 …… 38
4.3　考　察 …… 39
4.4　実験の部 …… 41
第５章　コバルトセンの酸素付加体
5.1　序 …… 44
5.2　結果と考察
5.2.1　コバルトセンの酸素付加体の合成 …… 45
5.2.2　反応性 …… 46
5.2.3　構　造 …… 47
5.2.4　酸素付加体(1)の性質 …… 50

5．3　実験の部 …… 51
第 6 章　酸素雰囲気中での活性水素化合物との反応
6．1　序 …… 55
6．2　結果と考察
6．2．1　活性水素化合物との反応 …… 56
6．2．2　二核錯体 …… 58
6．2．3　アルコール，アミン類との反応 …… 59
6．2．4　過酸化水素の確認 …… 62
6．3　ま と め …… 63
6．4　実験の部 …… 67
第 7 章　α－ジケトン，O－キノン類の酸素酸化
7．1　序 …… 74
7．2　結果と考察
7．2．1　α－ジケトン，O－キノン類の酸化 …… 75
7．2．2　シユウ酸エステルの酸化 …… 80
7．2．3　アルデヒドとの反応 …… 81
7．2．4　$(Ph_3P)_2M \cdot O_2$ とジケトンとの反応 …… 83
7．3　実験の部 …… 84
第 8 章　ニッケロセンを触媒としたホスフィン類の酸素酸化
8．1　序 …… 90
8．2　結果と考察
8．3　実験の部 …… 98
第 9 章　プロトン付加反応と endo－水素引き抜き反応
9．1　序 …… 102
9．2　結果と考察
9．2．1　プロトン付加反応 …… 103
9．2．2　endo－水素引き抜き反応 …… 107
9．3　実験の部 …… 109
第 10章　結　論 …… 112

第1章　序　論

フエロセン，$(\pi-C_5H_5)_2Fe$ が Miller, Tebboth, Tremain ら[1] と Kealy, Pauson ら[2] によって発見されて以来，金属に二つのシクロペンタジエニル環がサンドイッチ型[3] に π－結合した，遷移金属のジ－π－シクロペンタジエル錯体が数多く合成されている。これらはメタロセン(Metallocene)と総称され，$\pi-Cp_2M$ ($Cp=C_5H_5$; M=Ti, V, Cr, Mn, Tc, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ni) と略記されている。

メタロセンの，最も一般的に応用できる，便利な合成法は，ナトリウムあるいはカリウムシクロペンタジエナイドと無水の金属ハライドあるいは，その他の適当な金属塩とをテトラヒドロフラン（THF）中で反応させる方法である（1式）。



$$MX_2 + 2\,C_5H_5Na \longrightarrow \quad M \quad + 2NaC\ell \qquad (1)$$

対称性が良いので，これらのメタロセンの電子構造，特にフエロセンについては分子軌道法を用いて幾人かの研究者が議論している。[4－10]　基礎となる理論の概略は，次の様なものである。第一に，シクロペンタジエニル環の5つのπ－軌道は，5つの2pπ－軌道から構成され，対称記号 A_1, E_1, E_2 の順にそれらのエネルギーは増加している。これらは Fig.1 に示したようなものである。これらの5つの分子軌道を持った，シクロペンタジエニル（C_5H_5）を2つ組合せることにより，新しく10の分子軌道ができる。これらは，A_{1g}, A_{2u}, E_{1g}, E_{1u}, E_{2g}, E_{2u} という記号で表わされ，D_{5d} の対称群に属する。これらの分子軌道を簡略化した図式で，Fig.1に示した。z 軸は分子の5回々転軸の方向に取ってある。[10]

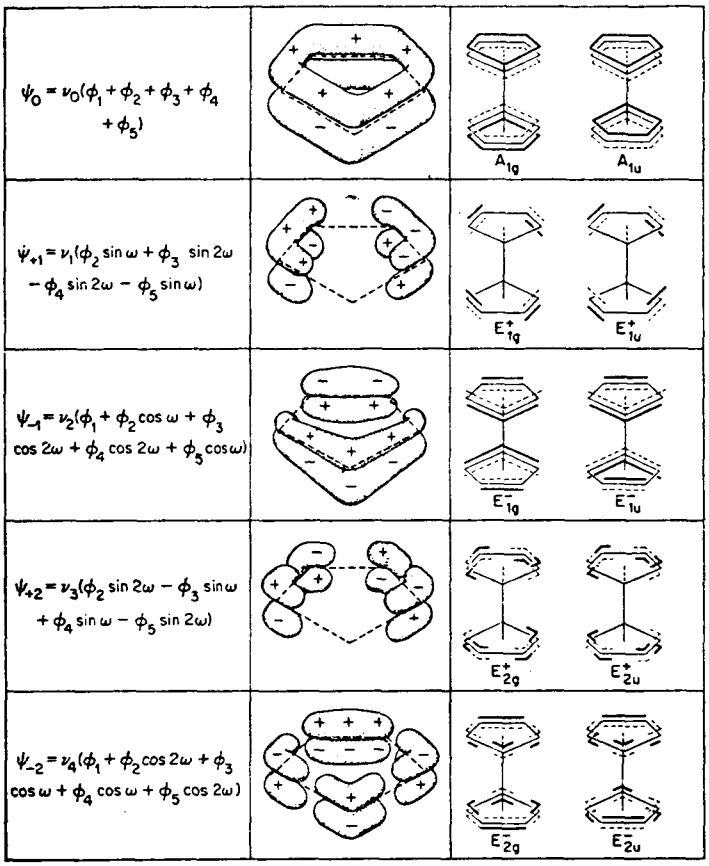


Fig. 1. M.O.s of the cyclopentadienyl radical [$\omega = \frac{2}{5}\pi$]. Possible combinations of C_5H_5 M.O.s in ferrocene

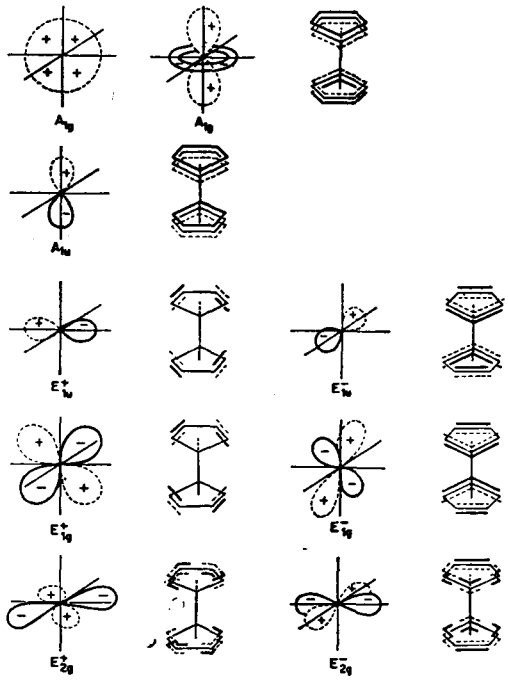


Fig. 2. Representations of the possible combinations between two C_5H_5 ligands and the iron atomic orbitals, *4s*, *4p* and *3d*

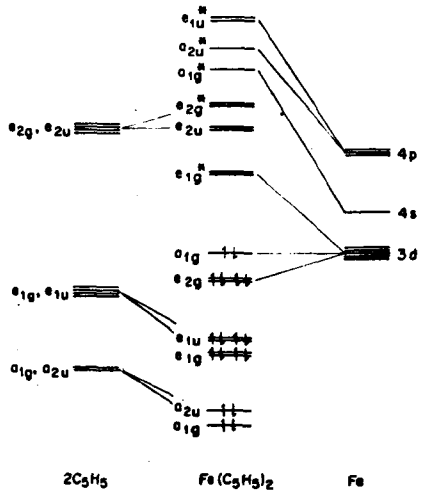


Figure 3. Molecular orbital level diagram of ferrocene.

金属の3d，4s，4p軌道は，同様にD_5d対称点群で分類すると，A_{1g}（4s），A_{2u}（4pz），E_{1g}（3dxz, yz），E_{2g}（3dxy, x^2-y^2），E_{1u}（4pxy）と表わされる。これら，同じ表現に属するC_5H_5環と金属の軌道とが重さなり合うことができ，それらの組合せが，C_5H_5－金属結合に関与することができる。これらの可能な組合せをFig. 2.に示した。

メタロセンに於けるエネルギーレベルの相対的な位置関係は，今のところ完全に決定されているとは言えないが，Prins[11]が最近報告したフエロセンのエネルギー準位図をFig. 3.に示した。Fig. 3.に示した様に，E_{1g}とE_{1u}のM. O.は結合性軌道であり，これらはフエロセンや他のメタロセンに於ける主要な結合になっている。E_{1u}の結合は分極しており，荷電を金属からC_5H_5へ渡しているが，E_{1g}結合は逆に，荷電をC_5H_5環から金属に移している。この様に，π－シクロペンタジェニル環は電子受容－供与の性質を持っている。4pz－金属軌道は，A_{2u}－C_5H_5軌道との重さなりが小さく，エネルギー差が大きいので，相互作用は少ない。4s－金属軌道とA_{1g}－C_5H_5軌道との重さなりは非常に大きいが，エネルギー差が大きいので，相互作用は少ない。3dz金属軌道とA_{1g}－C_5H_5軌道との相互作用も無視できる程度である。3dx^2-y^2，3dxy－金属軌道は反結合性E_{2g}－C_5H_5軌道と弱い結合性M. O.を形成するが，その大部分は，金属の軌道から成っている。したがって，E_{2g}（dxy，x^2-y^2），A_{1g}（dx^2）－金属軌道とE_{2u}－C_5H_5軌道とは非結合性である。

フエロセンの電子配置については，以上の様であるが，他のメタロセンについても，相対的なエネルギー準位間の相異は有っても，大筋としては，同様な事が言える。これは，受磁率の測定により，確認された，メタロセンの不対電子数によって裏付けられている。これらのデータと電子配置とを表1.にまとめた。

表 1.　メタロセンの不対電子数と電子配置

錯　体	不対電子数	電　子　配　置 $(A_{1g})^2(A_{2u})^2(E_{1g})^4(E_{1u})^4$
Cp_2Ti	0	$(A_{1g})^2$
Cp_2V	3	$(A_{1g})^1$ $(E_{2g})^2$
Cp_2Cr	2	$(A_{1g})^1$ $(E_{2g})^3$
Cp_2Mn	5	―――
Cp_2Fe	0	$(A_{1g})^2$ $(E_{2g})^4$
Cp_2Co	1	$(A_{1g})^2$ $(E_{2g})^4$ $(E^*_{1g})^1$
Cp_2Ni	2	$(A_{1g})^2$ $(E_{2g})^4$ $(E^*_{1g})^2$

これら，メタロセンはその構造が互いに類似しているのにもかかわらず，反応性は金属によって著しく異なっている。たとえば，フエロセンはきわめて安定であるが，その他のメタロセンでは，ニッケロセンが固体状態ではかなり安定であるほかは，不活性ガス中で取り扱わなければならない。その安定性は Fe ≫ Ni > Co > V > Cr > Ti の順に減少している。[12]　メタロセンはそれらの磁気能率からわかるように，d軌道が満たされていないものが多い。それらが比較的安定に存在する理由の1つとしてはC_5H_5環がある程度他の試剤の攻撃を立体的に防いでいるためと考えられる。したがって，メタロセンの反応は，金属の空の軌道を満たそうとする方向に，すなわち，金属の有効原子番号（ＥＡＮ）が希ガスと一致する方向に進むと考えられる。

そこで，著者は構造が簡単であるために，理論的な取扱いも比較的容易で反応機構等を考察する上で有理と考えられ，ＥＡＮがクリプトンよりも大きく電子が希ガス構造よりも，余った状態に有るメタロセンの反応性に関心を持ち，特に，1つの電子が反結合性軌道に入っており，ラジカルとも考え得る様な錯体，コバルトセン$(\pi-C_5H_5)_2Co$の反応性ならびに触媒作用につ

いて検討した。

本篇は，既発表論文のうち3～6を骨子とし，比較としてのニッケロセンの酸素下での反応を加えて，編んだものである。また，10章では，総合的な，コバルトセンの反応性の解釈を試みた。

発 表 論 文

1) "An Inproved Preparation of Alkyl Complexes"
Hiroshi Yamazaki, Yoshio Matsumoto, Hidetaka Kojima, and Nobue Hagihara. Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 25, 121 (1968).

2) "Novel Hydrosilylation of Butadiene Catalyzed by Palladium and Nickel Complexes"
T. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima, and N. Hagihara, Organometal. Chem. Syn., 1, 193 (1970/1971).

3) "Reaction of Cobaltocene with Organic Compounds under an Oxygen Atmosphere: A New Route to Cyclopentadienyl (1-exo-Organylcyclopentadiene) - Cobalt"
Hidetaka Kojima, Shigetoshi Takahashi, Hiroshi Yamazaki, and Nobue Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 2272 (1970).

4) "Polymerization of Acrylonitrile Catalyzed by Di-π-Cyclopentadienylcobalt"
Hidetaka Kojima, Hiroshi Yamazaki, and Nobue Hagihara, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 28, 113 (1971).

5) "An Oxygen Adduct of Cobaltocene"
H. Kojima, S. Takahashi, and N. Hagihara, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 230.

6) "A New Oxidative Cleavage of α-Diketones and o-Quinones by Oxygen Adduct of Cobaltocene"
H. Kojima, S. Takahashi, and N. Higihara, Tetrahedron Letters, 1973, 1991.

引 用 文 献

1) S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J. F. Tremaine, J. Chem. Soc., 1952, 632.

2) T. J. Kealy, and P. L. Panson, Nature, 168, 1039 (1951).

3) G. Wilkinson, F. A. Cotton, Progress in Inorganic Chemisty, Vol. 1, p. 20, Interscience Publishers, New York (1959).

4) H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 21, 156 (1953).

5) J. D. Dunitz, and L. E. Orgel, Nature, 171, 121 (1953).

6) W. Moffitt, J. Am. Chem. Soc., 76, 3386 (1954).

7) J. D. Dunitz, and L. E. Orgel, J. Chem. Phys., 23, 954 (1955).

8) M. Rosenblum, Chemistry of the iron group metallocene, Part one, Interscience, New York, p. 13 (1965).

9) F. A. Cotton, and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 2nd ed., Interscience, New York, p. 764 (1966).

10) M. L. H. Green, Organometallic Compounds, Vol. 2, Methuen & Co., Ltd., London, p. 97 (1968).

11) R. Prins, Molec. Phys., 19, 603 (1970)

12) 山崎博史，有機金属の化学 p. 156 (1966), 化学同人，京都

第2章　コバルトセンによるアクリロニトリルの重合

2．1　序

メタロセンの反応性については，かなり多くの報告がなされているが，メタロセンの触媒作用に関する研究例は極めて少なく，たとえば$(\pi-C_5H_5)_2V$によるアセチレン類の重合[1]，$(\pi-C_5H_5)_2Ni$でのジアゾメタンの分解によるポリメチレンの合成[2]，$(\pi-C_5H_5)_2Ni$とアルキルアルミとの系でのエチレンの二量化[3]などが有るにすぎない。

アクリロニトリルと有機遷移金属錯体との反応も6－6ナイロンの原料となるアジポニトリルをアクリロニトリルの二量化により合成しようという目的で，かなり研究されている。[4]

この章では，コバルトセンがアクリロニトリルの重合触媒となり，低重合度（分子量600－900）の分枝ポリマーを選択的に与え，この反応の活性種は，2核錯体$(\pi-C_5H_5)Co[C_5H_5\cdot CH(CN)CH_2\cdot C_5H_5]Co-(\pi-C_5H_5)$であることがわかった[5]ので，その重合機構等について考察した。

2．2　結　果

2．2．1　ポリアクリロニトリルの構造

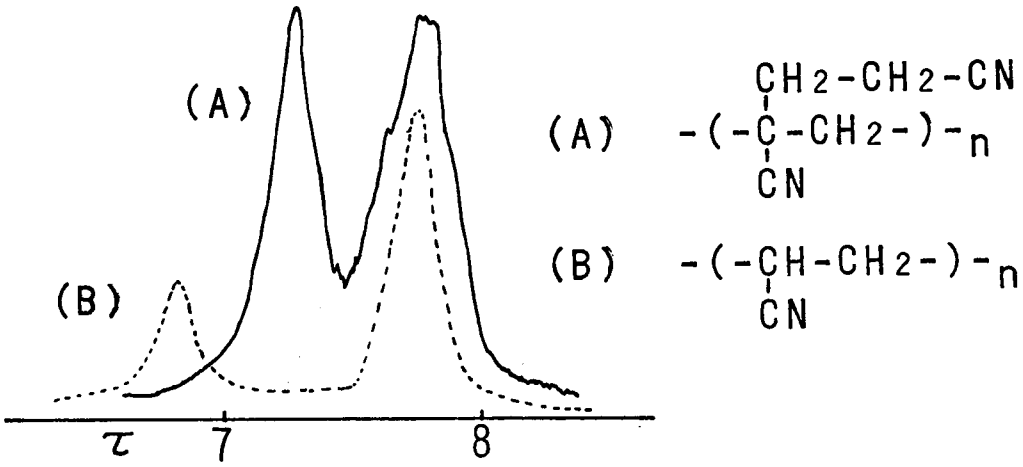
触媒量のコバルトセンを加えたアクリロニトリルのベンゼン溶液を80°に数時間保つとポリアクリロニトリルが得られるが，溶媒としてジメチルホルムアミド（DMF）を用いると重合は，さらに速く進み，選択的にアセトン可溶の淡黄色ポリマーが得られる。

ジベンゼンクロムを触媒として，アセトン可溶のポリアクリロニトリルが得られることを，Domrachevら[6]は報告しているが，そこで得られるポリマーは$(C_6H_6)_2Cr(CH_2=CHCN)_n\cdot OH\cdot 2H_2O$（n＝10～30）という組成をもち，塩酸で処理すると，アセトン不溶のクロムを含む黄色粉末

になる。他方，コバルトセン触媒で得たポリマーは塩酸処理の後も溶解性は変化しない。

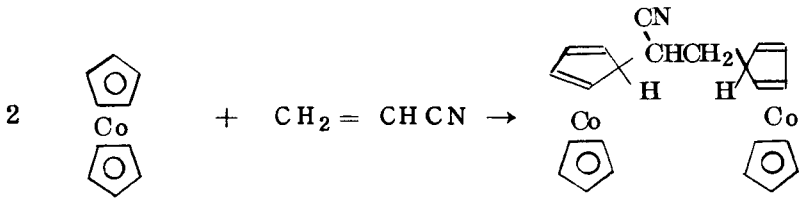
ポリマーの重アセトン中でのＮＭＲスペクトルは，７～８τに２つのピークを示し（Fig. 1.）メチンプロトンの吸収がなく，ＩＲも直鎖ポリアクリロニトリルのそれとは異なることから，シアノエチレーション型の反応でメチン水素が消費された，分枝状ポリマーが生成したものと考えられる。

Fig. 1. NMR spectra.



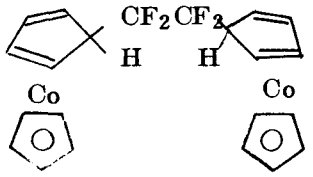
2．2．2　　活　性　種

反応過程を調べる目的で，コバルトセンとアクリロニトリルとの反応で，最初にできる錯体の単離を試み，コバルトセンに対して，２～３倍モルのアクリロニトリルをコバルトセンのベンゼン溶液に加え，８０°で反応させて，赤色の結晶を得た。この錯体の赤外スペクトルは，ニトリルの存在を示す

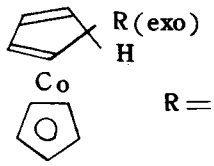


(1)

2223cm^{-1} とπ－配位したシクロペンタジエニル基の存在を示す1405，1105，806cm^{-1}に吸収を示した。元素分析からは，2分子のコバルトセンと1分子のアクリロニトリルに相当する組成をもつことが明らかになった。NMR測定の結果この化合物は，コバルトセンと四フッ化エチレンとの反応で得られる錯体，〔（π－C_5H_5Co）（$C_5H_5 \cdot CF_2-$）〕$_2$ (2)[7] や（π－



(2)

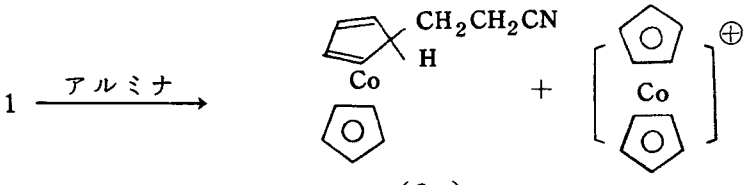


R＝H, CH_3, $CC\ell_3$

(3)

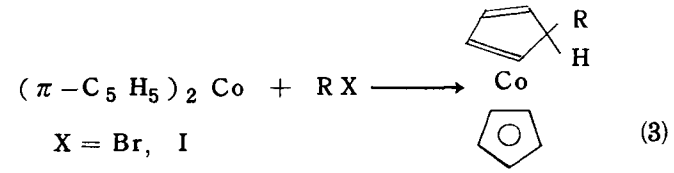
C_5H_5）（$C_5H_5 \cdot R$）Co (3)[8] と同様な，π－シクロペンタジエニル（シクロペンタジエン）コバルト錯体の誘導体 (1) であることがわかった。2700cm^{-1}附近に exo－H に基づく赤外吸収がないことから，この化合物は，－CH－（CN）CH_2－基が金属と反対側の exo位にあることがわかった。コバルトセンとアクリロニトリルから (1) が生成することは，コバルトセンと四フッ化エチレンとから(2)が生成することからも容易に理解できる。

錯体(1)の精製の段階で，活性アルミナを用いたクロマトグラフを行なうと，錯体(1)が低融点の赤色結晶の化合物に変化することを見い出した。元素分析，赤外，NMRよりこの化合物は



(3a)

（π－シクロペンタジエル）（1－exo－シアノエチルシクロペンタジエン）コバルト（3a）であることが明らかになった。構造は，このタイプの化合物を得る既知の方法[8] で合成した化合物（3a．b）との比較により確認した。

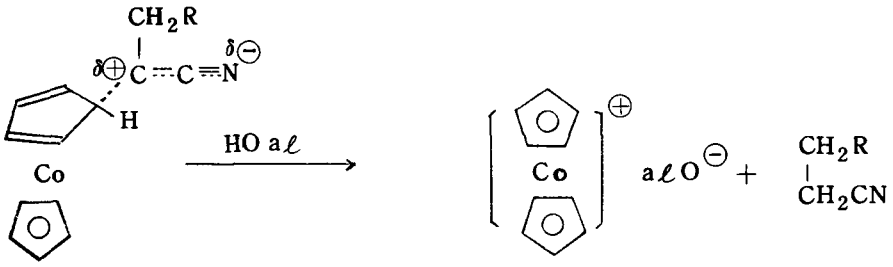


(3)

3a, R＝CH_2CH_2CN； 3b, R＝$CH(CN)CH_3$； 3c, R＝$CH(COOCH_3)CH_3$

アルミナコラムの黄色バンドからは〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕$^+$ が水で抽出し，$NaBPh_4$ で沈澱させて，〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕$^+$〔BPh_4〕$^-$の形で単離された。

（3a）はもはや，活性アルミナクロマトを行っても，プロピオニトリルと〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕$^+$ に開裂することはないが（3b） はアルミナクロマトにより，〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕$^+$とプロピオニトリルになる。同様な炭素－炭素間の開裂が（3c）の場合にも起こる。この反応はα－炭素に，ニトリルあるいはカルボニル基の様な電子求引基の有る場合に特有なものと考えられる。$(\pi-C_5H_5)(C_5H_6)Co$ の exo－H が活性である事は既に知られている。[8] 従って，(1)，（3b）に於いても同様に活性化され，α－位のニトリル基をもつ炭素とC_5H_5環の炭素との間の結合が，固体酸としてのアルミナにより 促進されて，開裂するものと考えられる（詳しくは10章で議論する）。また，$(\pi-C_5H_5)(C_5H_5\cdot CH_2CN)Co$（6章参照） はアルミ

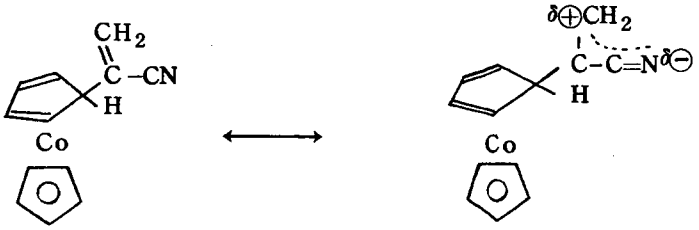


R＝H, $-C_5H_5(\pi-C_5H_5)Co$

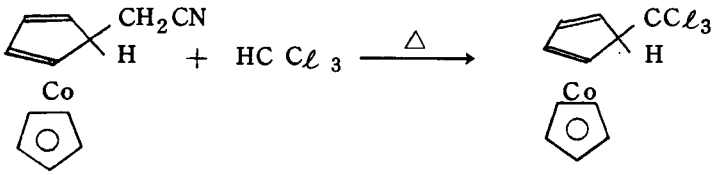
HO aℓ＝アルミナ表面に仮定した部分的構造

ナで炭素－炭素間の開裂を起こすが，$(\pi-C_5H_5)$〔$C_5H_5-C(CN)=$

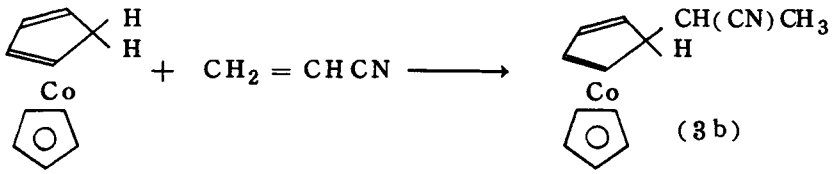
CH_2〕Co（6章参照）はアルミナに対して安定である。α－炭素にニトリル基があるにもかかわらず，切れないのは，ニトリルと共役の位置にある二重結合への分極で安定化されるものと考えられる。



α－炭素にニトリル基の有る化合物は，アルミナばかりでなく，熱によっても，炭素－炭素結合の開裂が起こることが明らかになった。すなわち，（$\pi-C_5H_5$）（$C_5H_5 \cdot CH_2CN$）Coのクロロホルム溶液を加熱すると，置換基がCCl_3に入れかわった錯体が得られる。



アルミナで開裂する錯体と，重合触媒活性を示す錯体とが一致することが明らかになった（表1）。ここで，（$\pi-C_5H_5$）（C_5H_6）Coが触媒活性であることは，これが，アクリロニトリルとの反応で，異性体（3a）を与えることなく，高収率で（3b）を与えることから，容易に理解できる。



（3b）

表 1. アルミナによる開裂と重合触媒活性との関係

$(\pi-C_5H_5)(C_5H_5-R)Co$	アルミナで切れる	重合触媒活性
$R=CH(CN)CH_2 \cdot C_5H_5(\pi-C_5H_5)Co$	○	○
$R=CH(CN)CH_3$	○	○
$R=CH_2CN$	○	○
$R=CH(CO_2CH_3)CH_3$	○	○
$R=H$	×	○
$R=CH_2CH_2CN$	×	×
$R=CCl_3$	×	×
$R=C(CN)=CH_2$	×	×

2. 2. 3 ポリアクリロニトリル

コバルトセン，(1)，(3b) を触媒として得られたポリアクリロニトリルの転化率，融点，分子量を表 2 に示した。また，表 3 には，コバルトセンを触媒として得られたポリマーを分別抽出して得られた各フラクションの収量，融点，平均分子量を示した。

表 2. アクリロニトリルの重合[a)]

NO.	触　媒	触媒量(mM)	転化率(%)	アセトン[c)]可溶部(%)	融　点(℃)	分子量[d)]
1	$(\pi-C_5H_5)_2Co$	3.0	85	75	130−140	849
2		2.0	72	85	130−140	867
3		1.5	35	95	120−130	788
4		0.5	28	93	−	−
5	1	3.0	89	−	−	−
6		2.0	77	85	125−135	790
7	3b	2.0	68	90	130−140	755
8		0.5	12	99	120−130	820

a) 15 mℓのアクリロニトリルを15 mℓのDMFにとかし，触媒を加えて，封管中80°に10時間保った。

b) 転化率は使用したアクリロニトリルに対しての単離収率。

c) アセトン可溶部は反応したアクリロニトリルに対して。

d) 分子量は蒸気圧降下法により，アセトン溶媒で測定した。

表 3. ポリアクリロニトリルのフラクション[a)]

アセトン：ベンゼン	収　量(%)	融　点(℃)	分子量[b)]
4：6	3	67− 69	−
6：4	6	70− 82	607
8：2	18	91−102	727
9：1	22	115−125	806
10：0	44	140−150	930
残　査	7	145 (dec.)	−

a) フラクションは，表1，No.4のポリマー（3.3g）をアセトン－ベンゼン混合溶媒（40mℓ）で抽出した。

b) 分子量は，蒸気圧降下法により，アセトン溶媒で測定した。

2．2．4　錯体のNMRスペクトル

錯体1，3a，b，cのNMRスペクトルを表4にまとめた。測定は，$(CH_3\cdot)_4Si$を内部標準にとり，$CDCl_3$溶媒で行なった。

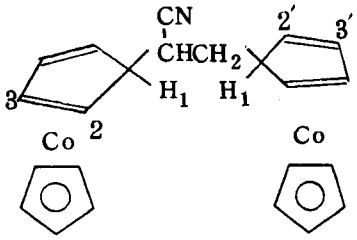
表4. 錯体のNMRスペクトル（60MHz）

化合物	δ 値	構造 カップリング(cps)	帰属*
1	5.18	Singlet(br)	3-H + 3′H[2]
	4.73	Singlet	$\pi-C_5H_5+\pi-C_5H_5'$
	2.80	Singlet(br)	1-H + 1′H
	2.60	Singlet(br)	2-H + 2′H
	1.1	Quartet(6)	-CH(CN)-
	0.3	Triplet(6)	$-CH_2(CN)-$
3a	5.23	Singlet(br)	3-H
	4.77	Singlet	$\pi-C_5H_5$
	4.73	Singlet(br)	1-H + 2-H
	1.95	Triplet(7)	$-CH_2CN$
	0.79	Quartet(7)	$-CH_2C-CN$
3b	5.23	Singlet(br)	3-H
	4.76	Singlet	$\pi-C_5H_5$
	2.88	Singlet(br)	2-H
	2.73	Singlet(br)	1-H
	1.4	Quintet(7)	-CH(CN)-
	0.85	Doublet(7)	$-CH_3$

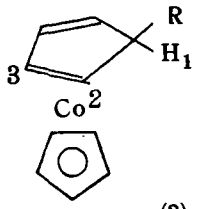
表 4.　（つづき）

化合物	δ 値	構造 カップリング（cps）	帰属
3c	5.15	Singlet(br)	3−H
	4.72	Singlet	$\pi-C_5H_5$
	3.57	Singlet	$-OCH_3$
	2.72	Singlet(br)	1−H ＋ 2−H
	1.3	Quartet(7)	$-C\underset{\sim}{H}(CH_3)-$
	0.7	Doublet(7)	$-C-CH_3$

＊　帰属プロトン番号は下図に従った。



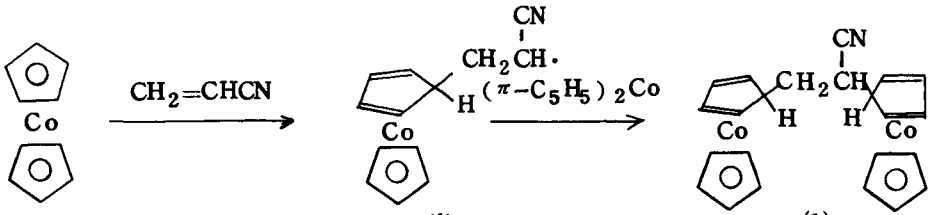
(1)



(3)

2．3　考　察

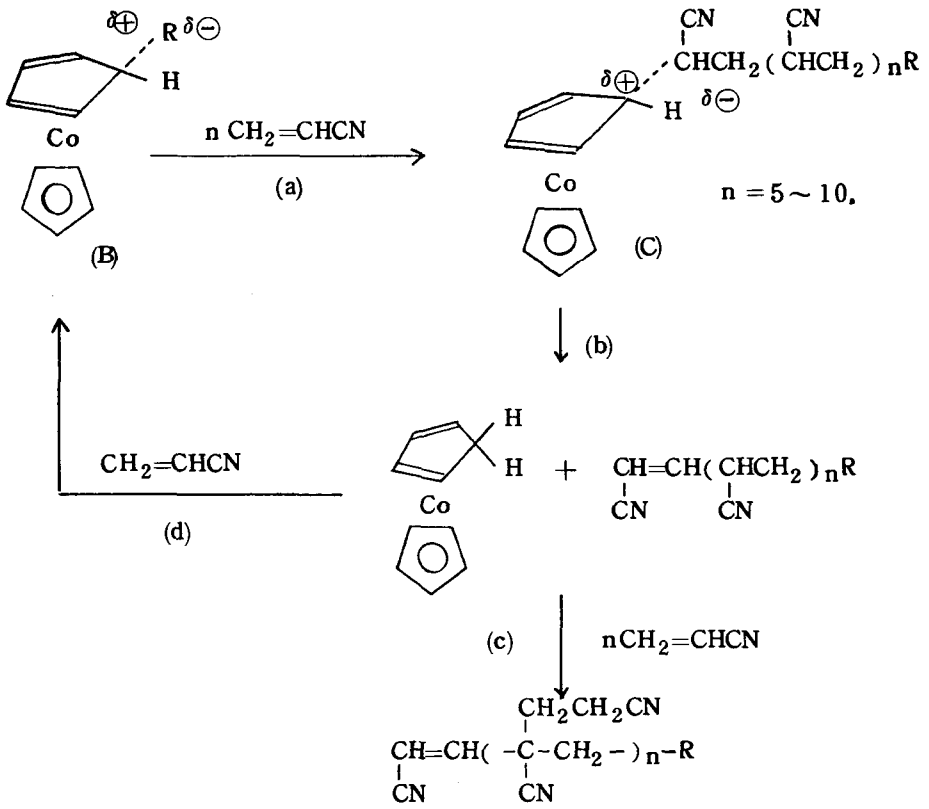
以上の結果から，シアノアルキル基とシクロペンタジエニル環との炭素−炭素結合は開裂し易く，このことが重合の開始に関係しているものと考えられ，次の様な反応経路が考えられる。



(A)　　(1)

溶媒を使用しない場合は，アセトン不溶のポリマーが得られるが，これは(A)によるラジカル重合が起こるためと考えられる。DMFの様な極性溶媒が良いという事や，メタアクリロニトリル，メチルアクリレート，メチルメタアクリレートの様な他のビニルモノマーを重合させないといった事実は，重合が炭素－炭素結合のイオン的な開裂と密接な関係があるという事を裏付けるものと考えられる。

したがって，この重合反応の機構は下の様に表わすことが可能であろう。しかしながら，生成したポリマーのNMR測定ではオレフィン水素が検出で



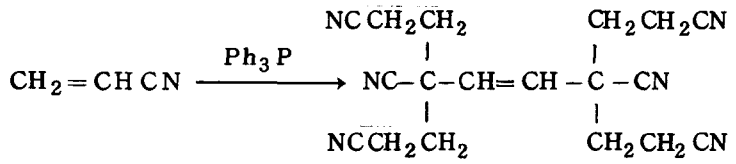
きるほど多くないこと，触媒の寿命が比較的短かい〔80mol AN／(π-C_5H_5)$_2$-Co〕ことなどを併せ考えると，(b)のような(π－C_5H_5)(C_5H_6)Coの生

成はごくわずかで，その他は(C)の段階で，分子内，あるいは分子間で活性水素と反応して，(B)にもどるものと考えられる。

最初に直鎖のものが生成して，その後シアノエチレーションで分枝ポリマーになるスキームの根拠としては，別途合成した，直鎖ポリアクリロニトリルと，アクリロニトリルをコバルトセン触媒で同条件で反応させると，分枝ポリマーが得られること，コバルトセンでのアクリロニトリル重合を低温で行なわせると，通常の直鎖ポリマーが生成することなどが上げられる。

この触媒では他のビニルモノマーはＤＭＦ溶媒で重合しなかったが，さらに極性の強い（$Me_2N)_3PO$を溶媒に用いると，メタクリロニトリルが重合することを確認した。

Ｐｒｉｃｅら[9]はアクリロニトリルをトリフェニルホスフィンの存在下で反応させるとアクリロニトリルの六量体が生成することを報告しているが，こ



こで得られた様な分枝ポリマーの合成例は，今だ知られていない。適当な活性水素化合物を添加する事により，主鎖移動を容易にさせ，触媒効率を上げる工夫を加えて改良すれば更に興味ある反応になるものと考えられる。

２．４　実験の部

実験は窒素下で行い，溶媒は使用前に窒素下で乾燥，蒸留したものを用いた。アクリロニトリルとＤＭＦはP_2O_5を加えVigreuxコラムを用いた蒸留で精製した。分子量は蒸気圧降下法で測定した。

２．４．１　錯体合成

〔$Co(NH_3)_6$〕Cl_2の合成[10]

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 100g（0.42mol）を400mlの水に加温して溶かし，系を窒素置換した後，80°に加温，攪拌しながら，アンモニアを激しく吹き込む。最初，白青色のスラリー状となるが，これが完全になくなり赤紫色溶液になるまで反応を続ける（約1時間）。これを放冷すると赤紫色の結晶が生じる。窒素下に，デカンテーションで水を除きメタノール，エーテルで充分洗い減圧乾燥する。収量84.7g（87%），この化合物は乾燥すれば，空気中でかなり安定である。

$(\pi-C_5H_5)_2Co$の合成[11)]

〔$Co(NH_3)_6$〕Cl_2 48.5g（210mM）を40mlのTHFに入れ，C_5H_5Na（420mM）の200mlTHF溶液を加える。40～65°で約2時間攪拌の後，溶媒を減圧下に溜去をし，乾固するまえに一度，固りをくずしてから完全に乾燥する。黒色固形物を昇華管に移し，昇華させて（100°／5mmHg）黒紫色の$(\pi-C_5H_5)_2Co$ 35.6g（90%）を得る。

$(\pi-C_5H_5Co)$〔$C_5H_5 \cdot CH(CN)CH_2 \cdot C_5H_5$〕$(\pi-C_5H_5Co)$ (1)の合成

コバルトセン1.9g（10mM）とアクリロニトリル1.3mlをベンゼン30mlにとかし，封管中で，80°に17時間保つ。反応液を空気中，水で洗い，未反応のコバルトセンを除き，有機層を取ってNa_2SO_4で乾燥する。溶液を濃縮し，少量のメタノールを加えて，暗赤色の結晶1.0g（40%）を得る。これを，ベンゼン－ヘキサンから再結精製する。Mp. 138－139°（dec.）

分析値：C 64.00，H 5.32，N 3.25%

計算値：C 64.05，H 5.37，N 3.25%（$C_{23}H_{23}NCo_2$として）

分子量：447（計算値431）

$(\pi-C_5H_5)(C_5H_5\cdot CH_2CH_2CN)Co$ (3a)の合成

A．長さ7cmの活性アルミナコラムを用い，0.5gの(1)をベンゼンで溶出し，溶媒を溜去。ベンゼン－ヘキサン混合溶媒から再結晶精製して，0.3g（91%）の赤色結晶を得る。　Mp. 59°

分析値：C 64.00, H 5.74, N 5.50%

計算値：C 64.20, H 5.80, N 5.70%（$C_{13}H_{14}NCo$として）

B．コバルトセン1.9gのベンゼン溶液にICH_2CH_2CN 1.8gを加え，25°で8日間保つ。黄色沈澱を口別した後，赤色溶液を濃縮し，アルミナクロマトを行い，ヘキサンで溶出する。赤色溶出液から溶媒を除くと0.6g（25%）の赤色結晶が得られる。この化合物は融点，IRともに（3b）に一致した。

$(\pi-C_5H_5)[C_5H_5\cdot CH(CN)CH_3]Co$ (3b)の合成

A．コバルトセン1.9gのベンゼン溶液25mlに$BrCH(CN)CH_3$ 1.3gを加え，25°で20時間保つ。黄色沈澱物，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+Br^-$を口別し，溶媒を溜去してヘキサンで洗い，ヘキサン－ベンゼン混合溶媒から再結精製して1.1g（45%）の赤色結晶を得る。　Mp. 84－85°

分析値：C 63.95, H 5.79, N 5.86%

計算値：C 64.20, H 5.80, N 5.76%（$C_{13}H_{14}NCo$として）

B．　アクリロニトリル1.5mlと$(\pi-C_5H_5)(C_5H_6)Co$ 0.2gのベンゼン溶液4mlを80°で3時間攪拌し，反応液を25gの活性アルミナに1.5mlの水を加えたアルミナクロマトを行い，ベンゼン－ヘキサン（1：3）の混合溶媒で溶出する。赤色の溶出液から，溶媒を溜去して，赤色結晶0.1g（40%）を得た。この化合物の融点，IRは合成法(A)で得られたものと完全に一致した。

$(\pi-C_5H_5)[C_5H_5\cdot CH(CO_2CH_3)CH_3]Co$ (3c)の合成

コバルトセン2.6gのベンゼン溶液80mlに$BrCH(CO_2CH_3)CH_3$ 2.2

gを加え室温で1時間攪拌，黄色沈澱を除いた後，過剰の$BrCH(CO_2CH_3)CH_3$を減圧下に溜去し，n－ペンタン溶媒で再結晶を行ない，0.8gの赤色結晶を得た。　収率　48％　Mp．48－49°

分析値：C 60.83，H 6.20％

計算値：C 60.88，H 6.21％（$C_{14}H_{17}O_2Co$として）

（π－C_5H_5）（C_5H_5・CH_2CN）Co* と$CHCl_3$との反応

（π－C_5H_5）（C_5H_5・CH_2CN）Co 0.6gのクロロホルム10ml溶液を100°に3.5時間保つと，（π－C_5H_5）（C_5H_5・CCl_3）Co[8] が0.21g（26％）得られる。これは既知の方法で合成した標品とIR，融点を比較して確認した。未反応（π－C_5H_5）（C_5H_5・CH_2CN）Coはそのまま回収された。

*　6章の方法で合成した。

2．4．2　　アクリロニトリルの重合

コバルトセン0.6g（3mM）とアクリロニトリル15ml（12.1g，228mM）とをDMF 15mlに溶かし，封管中80°に10時間保つ。反応液を水に注ぎ，生じた淡黄色沈澱を口別，乾燥してアセトンに溶かし，5mlの35－％HCl aqを加え10分間攪拌する。再び250mlの水に投入し，10分間激しく攪拌して触媒を除いた後，凝集したポリマーを口取し，水，メタノールで各々数回洗い，乾燥する。これを100mlのアセトンにとかし不溶部を除き，口液を250mlの水に投入し凝集物を口過あるいは遠心分離により集め80°，減圧（5mmHg）で3時間乾燥すると10.2g（85％）のアセトン可溶ポリアクリロニトリルが得られる。このポリマーは130－140°の融点をもつ。

分析値：C 67.11，H 5.49，N 26.14％

計算値：C 67.90，H 5.70，N 26.40％（C_3H_3Nとして）

分子量：849（アセトン溶媒，VPO法による）

このポリマーは，アセトン，DMF，60%$HClO_4$aqに加溶，THF，クロロホルム，アセトニトリル等には不溶である。Massのフラグメントは直鎖ポリマーと差が認められない。

(1)と（3b）を触媒としたアクリロニトリルの重合も行なった。それらの実験も同様にして行い，結果は表2にまとめて示した。

2．4．3　低温での重合

コバルトセン190mg（1.0mM）とアクリロニトリル12.1gのDMF溶液15mlを35°で2日攪拌の後，メタノール200mlに投入し，生成ポリマーを口取，減圧乾燥すると，1.2g（9.5%）のアセトン不溶の白色ポリマーが得られる。このものはメチン－H，メチレン－Hが1：2の割合で有るので直鎖ポリマーであることがわかった。また，口液に，$NaBPh_4$ 1mM を加えることにより，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+BPh_4^-$ [12] が250mg（0.49mM）得られる。

$(\pi-C_5H_5)[C_5H_5\cdot CH(CN)CH_2OCH_3]Co$ を触媒に用いると同条件下，21時間で同様なポリマー9.1g（75%）が得られる。

NMR（60%$HClO_4$aq溶媒）：δ 2.14（CH_2），3.15（CH）

2．4．4　メタアクリロニトリルの重合

メタアクリロニトリル2.0mlと$(\pi-C_5H_5)[C_5H_5\cdot CH(CN)CH_2O-CH_3]Co$ 50mg（0.18mM）の$[(CH_3)_2N]_3PO$溶液2mlを80°に5時間保つと暗赤色の粘稠溶液になる。これを水200mlに投入し不溶物を口取し，水，メタノールで充分洗い減圧カンソウして，0.5g（31%）のカッ色ポリマーが得られる。

ブランクテストではポリマーは生成しないことを確認した。

引 用 文 献

1) R. Tsumura, and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1889 (1964).

2) H. Werner, and J. H. Richards, J. Am. Chem. Soc., 90, 4876 (1968).

3) M. Tsutsui, and T. Koyano, J. Polymer Sic., A-1, 681 (1967).

4) 渡辺芳久, 武田 真, 触媒, 10, 104 (1968).

5) H. Kojima, H. Yamazaki, and N. Hagihara, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 28, 113 (1971).

6) F. A. Domrachev, and G. A. Razuvaev, Viskomol. Soedin., 4, 1822 (1962).

7) H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 2738 (1961).

8) M. L. H. Green, L. Pratt, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3753 (1959).

9) N. Takashina, and C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., 84, 489 (1962).

10) "Inorganic Syntheses" 9, 157 (McGraw-Hill).

11) R. B. King, "Organometallic Syntheses", 1, 70 (Academic Press).

12) E. O. Fischer, and R. Jira, Z. Naturforsch., 8b, 1 (1953).

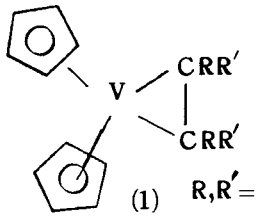
第3章　オレフィン，アセチレン類との反応

3．1　序

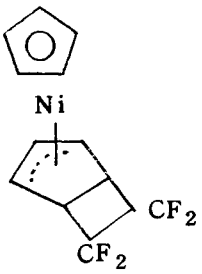
オレフィン類が金属錯体触媒で反応する場合，第一段階として金属－オレフィン錯体を形成すると考えられる。Ziegler－Natta 触媒によるオレフィンの重合，オキソ反応でのオレフィンのヒドロホルミル化，Wacker－Hoechst 法によるエチレンの酸素酸化など，みなオレフィン錯体を経て反応が進行するという機構が考えられている。また，これらの反応では，配位したオレフィンが金属－アルキル結合に変化する事も重要な段階になっている。これらの触媒反応と関連して，最近２０年間に，数多くのオレフィン遷移金属錯体が合成されるに至った。[1)]

アセチレン類と遷移金属との化学は Reppe[2)] が１９４９年に報告した，オレフィン，アセチレン類のニッケル触媒を用いた環化反応，カルボニル化反応に始まり，これが発展して，アセチレンと $Fe(CO)_5$ との反応によるハイドロキノンの合成法が見い出された。[3)] これらの成果と遷移金属－炭素結合への関心が高まって来たため，アセチレン錯体の研究は急速に進歩し，今日では数多くのアセチレン錯体と，遷移金属によりアセチレンが環化あるいは，環化挿入反応で生成した配位子を含む錯体が単離されている。[4)] また，有機金属錯体を触媒としたアセチレン類のオリゴメリゼーションもかなり知られる様になった。[5)]

ところで，メタロセン $(\pi\text{-}C_5H_5)_2M$ は類似の構造をもつにもかかわらず，その反応性には，かなりの相違が認められる。一般的傾向としては，中心金属の有効原子番号（ＥＡＮ）が希ガスと一致する方向に反応が進むと考えられている。[6)] たとえば，オレフィンとの反応について見れば，ＥＡＮがKr よりも３だけ小さいバナドセン，$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ では，オレフィンは金属に配位してＥＡＮが Kr に近づく様な構造の錯体(1)を形成する[7)] が，ＥＡＮが Kr よりも２だけ大きいニッケロセン，$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$ では，オ

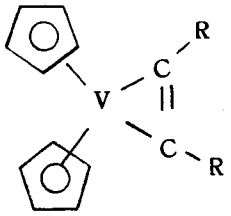


(1) R,R′ = F
R = H, R′ = CO_2CH_3

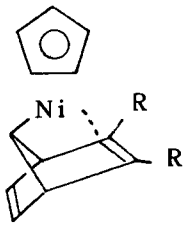


(2)

レフィンがC_5H_5環に1.2－付加してEANがKrに一致した錯体(2)を与える。[8] また，バナドセンとアセチレンとの反応では(1)と同様にアセチレンが金属に配位した錯体(3)が得られる[9]がニッケロセンでは，アセチレンが



(3) R=CF_3, CO_2CH_3



(4)

R=CF_3 [10a]
R=CO_2CH_3 [10b]

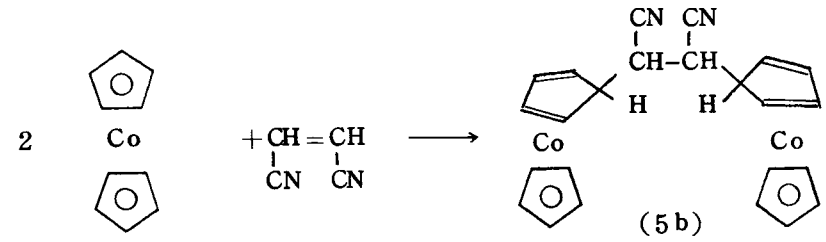
C_5H_5環に1.3－付加した錯体(4)が生成する。[10] このニッケロセンの場合の様に，オレフィンとアセチレンとでは，生成物の骨核が異なるものもある。

前の章では，コバルトセンでのアクリロニトリルの重合について述べたが，ここでは，他のオレフィン，アセチレン類とコバルトセンとの反応について検討した。

3．2 結　果

3．2．1 オレフィン類との反応

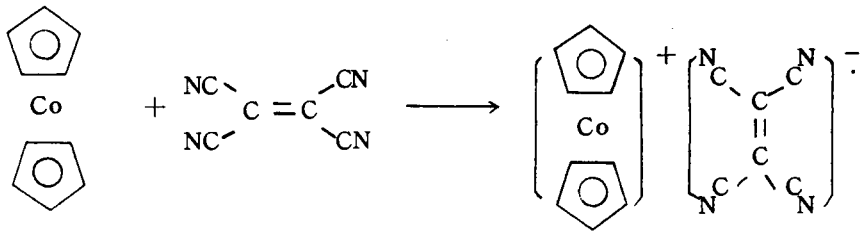
コバルトセンとアクリロニトリルとの反応では，アクリロニトリル1分子が2分子のコバルトセンを架橋した様な構造の錯体（5a）が得られた（2章）がフマロニトリルとコバルトセンとの反応でも，（5a）と同様なフマロニトリル架橋錯体（5b）が得られたが，収率はあまり高くない。アクリル酸メチ



(5b)

ル，メタアクリロニトリル，フマル酸ジメチル等との反応も試みたが，架橋錯体は痕跡量しか生成しなかった。

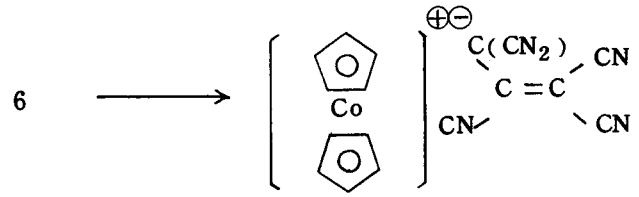
アクリロニトリル，フマロニトリル等との反応では架橋錯体が得られたが，テトラシアノエチレン（ＴＣＮＥ）とコバルトセンとの反応では１：１の付加体(6)[11]が得られた。この化合物は，ベンゼン，ジオキサン等の溶媒には溶けない。メタノール，塩化メチレン，アセトニトリルに溶けて，黄色溶液



(6)

になる。メタノールの場合には，気泡を発生する。空気中に出すとすぐに黒色になる。

この錯体(6)を空気中でアセトニトリルに溶かし，溶媒を除いた後，アルミナクロマトを塩化メチレン溶出で行なうと，$C_{13}H_{10}(CN)_5Co$の組成から

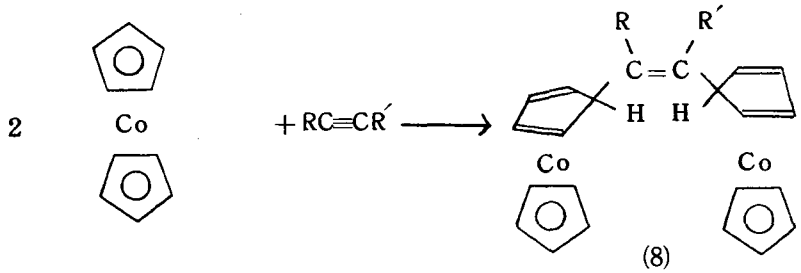


(7)

なる金色の針状晶が得られた。これは，フエロセンとＴＣＮＥとの反応で Ferricinium pentacyano propenide，〔$(\pi-C_5H_5)_2Fe$〕$^+$〔$C_3(CN)_5$〕$^-$ が生成するという事が知られており[11]，２２３０(s) cm^{-1} にニトリルの吸収を示し，８５５(s) cm^{-1} にコバルトセニウムカチオンに特有な赤外吸収を示し，ＮＭＲは δ 6.1 に $\pi-C_5H_5$ のピークのみであること，などからこの錯体は Cobalticinium pentacyano propenide (7) であることが明らかになった。

３．２．２　アセチレン類との反応

コバルトセンのベンゼン溶液に $\frac{1}{2}$ モル当量のアセチレンジカルボン酸ジメチルを加え，２５°で反応させると，赤色の針状結晶が析出して来る。この化合物は，元素分析，赤外，ＮＭＲ等より，２分子のコバルトセンの間を－$C(CO_2CH_3)=C(CO_2CH_3)$－基が架橋した(5)と類似構造の化合物(8a)であることがわかった。アセチレンカルボン酸エチルとの反応でも同様な化



(8)

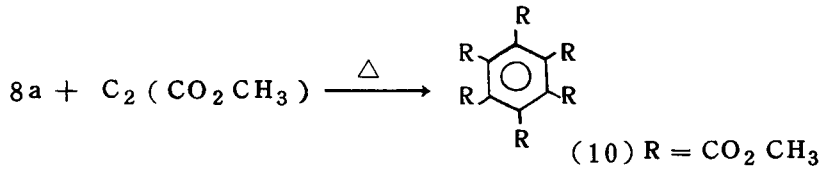
合物（8b）が得られた。

コバルトセンと過剰のアセチレンを反応させると黒カッ色の沈澱物が多量生じ，(8)の収率は悪くなる。これは，アセチレンがラジカル的に重合してしまうためと考えられる。

コバルトセンとトランとを激しい条件で反応させると，シクロブタジエン錯体(9)がわずかながら生成し，[12] $(\pi-C_5H_5)(C_5H_6)Co$ とトランとの反応でも同様に(9)が得られる[13] ことが知られているので，シクロブタジエ

$$(\pi-C_5H_5)_2Co + PhC{\equiv}CPh \longrightarrow (\pi-C_5H_5)(\pi-Ph_4C_4)Co \quad (9)$$

ン錯体合成の目的で，（8a）とアセチレンジカルボン酸ジメチルとをベンゼン中で加熱したが，少量のMethylmellitateが生成するのみで，目的物



は得られなかった。大部分の（8a）は未反応のまま回収される。

3．2で得られた錯体のNMRデータを表1にまとめて示した。

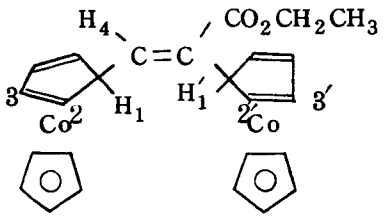
表1　錯体のNMRスペクトル（60MHz in $CDCl_3$）

化合物	δ 値	構造 カップリング(cps)	帰属*
5b	5.18	Singlet (br)	3−H
	4.71	Singlet	$\pi-C_5H_5$
	2.83	(br)	2−H
	2.53	(br)	1−H
	1.15	Doublet (6)	>CH(CN)
8a	5.06	Triplet(1.7)	3−H
	4.66	Singlet	$\pi-C_5H_5$
	4.69	Singlet	$-OCH_3$
	3.27	Triplet(1.7)	1−H
	2.56	Quartet(1.7)	2−H
8b	5.25	Triplet	} 3−H + 3′−H
	5.09	Triplet	
	4.74	Singlet	$\pi-C_5H_5+\pi-C_5H_5'$

表１　（つづき）

化合物	δ　値	構　造 カップリング(cps)	帰　属*
8b	4.4～3.3	Complex	1−H＋1′−H＋4−H＋−OCH_2−
	2.7 3	Multiplet	} 2−H＋2′−H
	2.5 2	Multiplet	
	2.3 7	Triplet (7)	−CH_3

＊　帰属プロトン番号は下図に従った。



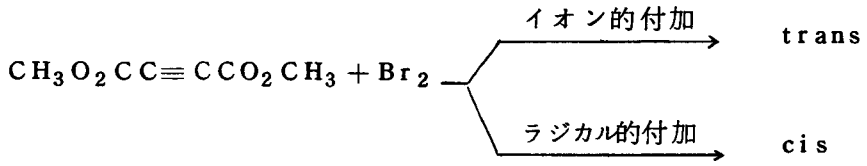
3．3　考　　察

コバルトセンとの反応で，オレフィン，アセチレンの双方とも２分子のコバルトセンを架橋した錯体(5)，(8)を与えた。これらの錯体はＥＡＮがKr と一致している。

コバルトセンのイオン化ポテンシヤルが6.2 eV[14] と少さく，電子吸引基を有するオレフィン，アセチレン類と反応し易い傾向が有ることなどから，これらの反応は，コバルトセンと不飽和化合物との１：１の charge transfer 錯体を経て進行するものと考えられる。ＴＣＮＥとの反応では実際に１：１錯体(6)が得られている。これは，ＴＣＮＥが４つのニトリル基を有するために，ラジカルアニオンが比較的安定であり，また１：１付加体がベンゼン不溶のため固体として沈澱するためと考えられる。またこの錯体の構造がフエロセンのＴＣＮＥ錯体と同様にＴＣＮＥが C_5H_5－環の面上に有る[15]ならば，コバルトセンと不飽和化合物との反応で，これらの付加が exo 位で

起こっていることが容易に理解できる。

アセチレンとの反応生成物(8)に於いての立体配置が，シスかトランスかははっきりした知見は得られていないが，この反応がラジカル的な段階を経て進行すると考えられることから，シス－配置を取っているものと考えられる。



この推定は，アセチレンジカルボン酸ジメチルへの臭素の付加の結果[16]に基づくものである。

3．4　実験の部

$(\pi-C_5H_5Co)[C_5H_5 \cdot CH(CN)CH(CN) \cdot C_5H_5](\pi-C_5H_5Co)$, (5b)

コバルトセン1.9g（10mM）とフマロニトリル0.39g（5mM）をベンゼン30mlにとかし，25°で1日攪拌する。未反応コバルトセンを除いた後，ベンゼン－ヘキサンより再結精製すると赤橙色の結晶0.23g（10%収率）が得られる。　Mp. 148－149°（dec.）

分析値：C 63.28，H 4.88，N 6.06%

計算値：C 63.17，H 4.86，N 6.14%（$C_{24}H_{22}N_2Co$として）

$[(\pi-C_5H_5)_2Co][(CN)_2C=C(CN)_2]$[11] (6)

コバルトセン570mg（3mM）をベンゼン50mlにとかし，TCNE 380mg（3mM）のベンゼン溶液20mlに25°で，ゆっくり滴加すると，直ちに黒紫色の沈澱が生成する。滴加終了後，30分静置し，沈澱物を窒素下でロ取し，洗液が無色になるまで，ベンゼンで洗い，減圧乾燥すると，0.9g（95%収率）の青紫色固体が得られる。　Mp. 73－75°（dec.）

分析値：C 59.84，H 3.53％

計算値：C 60.58，H 3.18％（$C_{16}H_{10}N_4Co$として）

〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕$^+$〔$C_3(CN)_5$〕$^-$ (7)

空気中で，0.9g（2.8mM）の(6)をアセトニトリル20mlにとかし，30分攪拌の後，溶媒を減圧下に除き，少量の塩化メチレンに溶かして，アルミナクロマトを行い，塩化メチレン溶出液から黄色の固体が得られる。これをアセトニトリル－ベンゼン溶媒で再結精製すると，金色の針状結晶60mg（6％収率）が得られる。　Mp. 180°（dec.）

IR（Nujol）：3080(m)，2230(s)，1510(s)，1419(m)，1240(w)，1113(w)，1064(m)，1006(m)，855(s) cm^{-1}

NMR（$CDCl_3$）：δ 3.9（singlet）…… $\pi-C_5H_5$

分析値：C 60.90，H 2.57，N 19.80，Co 16.86％

計算値：C 60.86，H 2.84，N 19.71，Co 16.57％（$C_{18}H_{10}N_5Co$として）

分子量（アセトン溶媒）：258（計算値355）

($\pi-C_5H_5Co$)〔$C_5H_5\cdot C(CO_2CH_3)=C(CO_2CH_3)\cdot C_5H_5$〕($\pi-C_5H_5$ Co)（8a）

コバルトセン1.9g（10mM）を50mlのベンゼンにとかし720mgのアセチレンジカルボン酸ジメチルを加えて25°で，1日攪拌すると赤色の小さな針状結晶が沈澱する。これを少量の塩化メチレンに溶かし，アルミナ（アルミナ10g＋水1g）クロマトを行ない，ベンゼン－塩化メチレンで溶出する赤色バンドを取り，溶媒を溜去すると，赤色結晶1.3g（48％収率）が得られる。この化合物は，ベンゼン，THFには難溶であるが，クロロホルム，塩化メチレンには容易にとける。

Mp. 193－196°(dec.)　IR(Nujol)：1721(vs) cm^{-1} に $\nu C=O$.

分析値：C 60.29，H 4.98%

計算値：C 60.00，H 5.04%（$C_{26}H_{26}O_4Co_2$として）

($\pi-C_5H_5Co$)〔$C_5H_5 \cdot CH=C(CO_2C_2H_5) \cdot C_5H_5$〕($\pi-C_5H_5Co$)

(8b)

コバルトセン1.9g（10mM）とアセチレンカルボン酸エチル1.0g（10.9mM）とをベンゼン30mlに溶かし，25°で1日攪拌の後，反応液を空気中水で洗い，未反応コバルトセンを除く。有機層を取ってNa_2SO_4で乾燥し，アルミナクロマトを行いベンゼンで溶出するバンドを取り，少量に濃縮してメタノールを加えると，深赤色の結晶0.14g（6%収率）が得られる。

Mp. 148−149°(dec.)

IR(Nujol：νC=O 1704(vs)cm^{-1}，νC=C 1625(w)cm^{-1}

分析値：C 63.19，H 5.64%

計算値：C 63.03，H 5.50%（$C_{25}H_{26}O_2Co_2$として）

引 用 文 献

1) E. O. Fischer, and H. Werner, "Metall π-Komplexe mit Di- und Oligoolefinischen Liganden", Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1963); idem. "Metal π-Complexes" Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (1966); M. Herberhold, "Metal π-Complexes", Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1972).

2) W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, Springer, Heiderberg (1949).

3) W. Reppe, and H. Vetter, Ann., 582, 611 (1953).

4) 萩原信衛，"有機金属の化学", p. 207, 化学同人，京都 (1966); M. A. Wennett, Chem. Rev., 59, 611 (1962); R. G. Guy, and B. L. Shaw, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 4, 77 (1962); F. L. Bowden, and A. B. P. Lever, Organometal. Chem. Rev., 3, 227 (1968).

5) C. W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis, Logos Press, London, 1-29 (1967).

6) 山崎博史，"有機金属の化学" p. 151, 化学同人，京都 (1966).

7) 津村，萩原，日化第18年会講演 (1965, 大阪).

8) D. W. McBride, R. L. Pruett, E. Pitcher, and F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 84, 497 (1962).

9) R. Tsumura, and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 861 (1965).

10) (a) R. W. McBride, E. Dudeck, and F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1964, 1752; (b) M. Dudeck, J. Am. Chem. Soc., 82, 502 (1960).

11) M. Rosenelum, R. W. Fish, and C. Bennet, J. Am. Chem. Soc., 86, 5166 (1964).

12) B. L. Boston, D. W. A. Sharp, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1962, 3488.

13) A. Nakamura, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 19, 81 (1962).

14) L. Friedman, A.P. Irsa, and G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 3689 (1955).

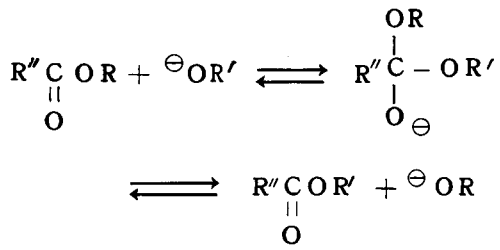
15) R.L. Collins, and R. Pettit, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 503 (1967); E.A. Adman, M. Rosenblum, et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 4540 (1967).

16) T.F. Rutledge, "Acetylenes and Allenes" p. 140, Reinhold Book Corp. (New York) 1969 .

第４章　　エステル交換反応

４．１　　序

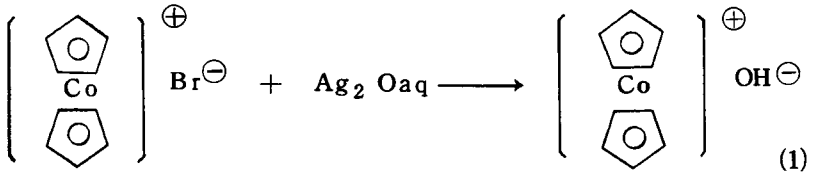
金属化合物を触媒に用いた，エステル交換反応，特にジメチルテレフタレートとエチレングリコールのエステル交換反応に関しては，ポリエステルの合成法としての興味から，多くの研究がなされている。[1] ところが，反応が複雑であり，触媒の種類が広い範囲に渡っている，などの理由から，この種の触媒での反応機構は，今のところ，はっきりしていない点が多い。それに較べ，アルカリでのエステル交換反応は（１式）で示される様な機構で進行



(1)

することが，一般に認められている。

ところで，コバルトセニウムブロマイド，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+Br^-$ を水溶液中，酸化銀で処理して得られるコバルトセニウムハイドロオキサイド，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$(1) [2] は強いアルカリ性を示し，炭酸ガスを吸収する。[3] イオン化定数は 8.2×10^{-3}（NaOH，KOHで 9.2×10^{-1}）である。[2]



(1)

本章では，この化合物(1)を用いて，Large Cation 効果，ｄ電子の影響等を調べる目的で，ＫＯＨとの比較の下に，エステル交換反応を検討した。

エステルとしては酢酸エチル，n－プロピル，i－プロピルを用い，アルコールとしては，メチル，エチル，n－プロピルアルコールを用いた。また，酢酸エチル－酢酸メチルのエステル交換反応を，種々の溶媒を用いて行ない，極性効果を検討した。

4．2　結　果

4．2．1　酢酸エステルの交換反応

等モルの酢酸エステル（酢酸エチル，n－プロピル，i－プロピル）とアルコール（メチル，エチル，n－プロピルアルコール）とを混合し，触媒を加えて，0°で反応を行ない（2式），$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$ (1) とKOHとについて，ガスクロで初速度（ri）を求め，(1)とKOHとの比，ri(Cp_2Co)／ri(k) を取ると，表1のような結果が得られた。すなわち，酢酸エチルとメチルアルコールとの反応では(1)とKOHとで速さがほとんど変化ないが〔ri(Cp_2Co)／ri(k)＝0.98〕，酢酸イソプロピルとn－プロピルアルコールとの反応では，(1)を触媒に用いると，KOHよりも10倍ほども速度

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}OR + R'OH \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}OR' + ROH \qquad (2)$$

$$R=Et,\ n-Pr,\ i-Pr,\quad R'=Me,\ Et,\ n-Pr,$$

が小さくなっている。〔ri(Cp_2Co)／ri(k)＝0.11〕。また，Rが一定でR′をかえた場合（R＝n－PrでR′＝Me，Et，あるいはR＝i－PrでR′＝Et，n－Pr）の変化（0.74→0.71，あるいは0.19→0.11）よりも，R′が一定でRをかさだかいものにした場合（R′＝EtでR＝n－Pr，i－Pr）の変化（0.71→0.19）の方が大きくなっている。

ここで，触媒として，KOR′，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]$ OR′を用いても同様な結果が得られる事を確認した。

表 1. 酢酸エステルの交換反応（ 2式）の初速度（$mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$）

R	Et	n－Pr		i－Pr	
R′	Me	Me	Et	Et	n－Pr
ri(k)	7.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	3.4×10^{-4}	8.1×10^{-5}	1.5×10^{-5}
ri (Cp_2Co)	6.9×10^{-4}	3.7×10^{-4}	2.4×10^{-5}	1.5×10^{-6}	1.7×10^{-6}
$\frac{ri(Cp_2Co)}{ri(k)}$	0.97	0.74	0.71	0.19	0.11

ri(k)：KOH触媒での初速度，ri (Cp_2Co)：$[\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$ 触媒での初速度

4．2．2　溶媒効果

溶媒として，エーテル，シクロヘキサン，1,2－ジクロルエタン，ジメチルスルホキサイド（DMSO），ジメチルホルムアミド（DMF）を用いて，

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}OC_2H_5 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}OCH_3 + C_2H_5OH \qquad (3)$$

等モルの酢酸エチルとメチルアルコールとを0°で反応させ（3式）ガスクロで初速度を求めた（表2）。$[\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$ (1)を触媒に用いると，KOHに較べ，溶媒の極性による初速度の変化が顕著であることが明らかになった（表2）。たとえば，シクロヘキサンではKOHとの比が0.43であるのに対して，極性の大きいDMFを溶媒に用いると，ri (Cp_2Co)／ri(k) ＝1.5となり4倍近くも速くなることがわかった。

表 2. 酢酸エチルのエステル交換反応（3式）の初速度（$mol.l^{-1}.sec^{-1}$）

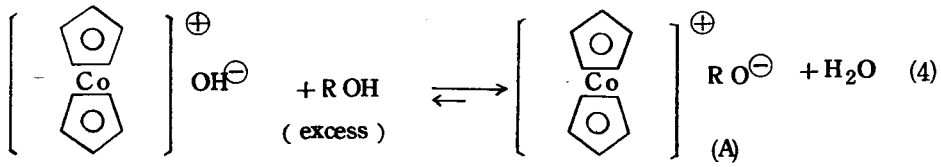
溶　媒	エーテル	シクロヘキサン	ジクロロエタン	DMSO	DMF
ri (k)	8.9×10^{-4}	7.0×10^{-4}	3.7×10^{-4}	6.8×10^{-4}	5.4×10^{-4}
ri (Cp_2Co)	2.5×10^{-4}	3.0×10^{-4}	1.6×10^{-5}	8.5×10^{-4}	8.0×10^{-4}
$\frac{ri(Cp_2Co)}{ri(k)}$	0.28	0.43	0.43	1.3	1.5

ri(k)：KOH触媒での初速度，ri (Cp_2Co)：$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$ 触媒での初速度

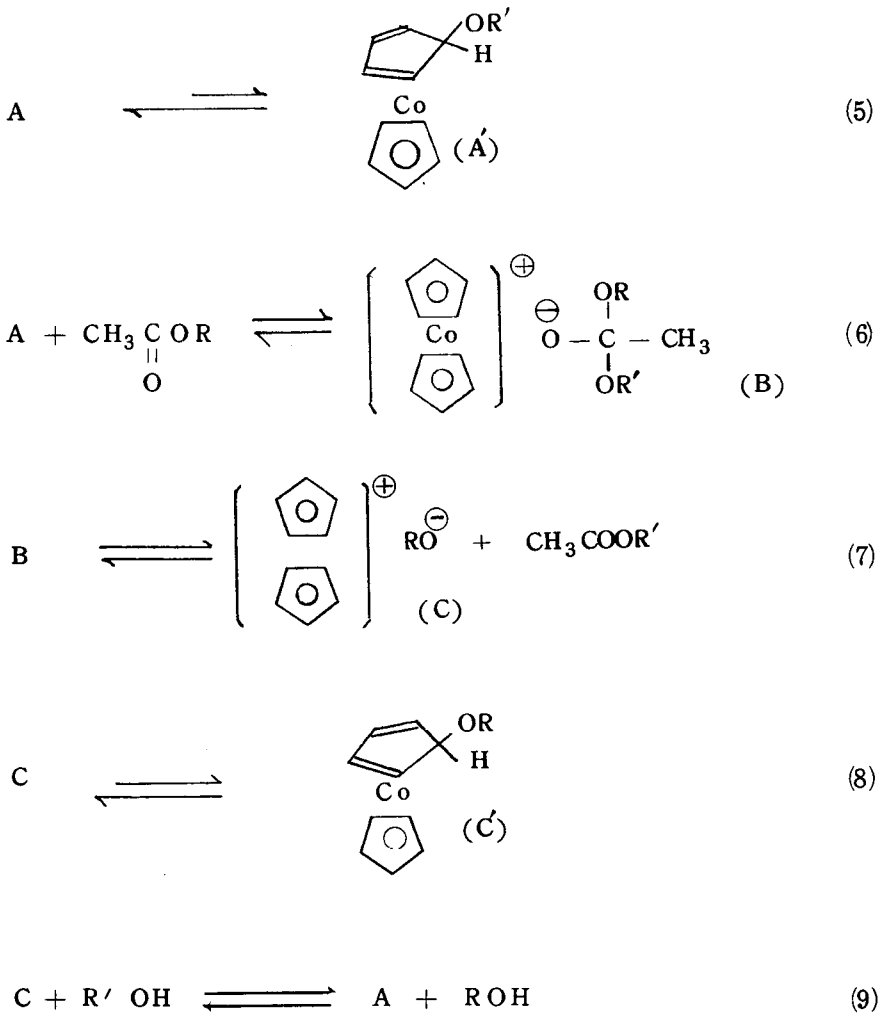
4．3　考　　察

エステル交換の速度は，アルコール（R′OH）がメチル，エチル，プロピルと高級アルコールになるほど，また，同じ炭素数のものでは，一級，二級，三級の順で遅くなりR′がRよりも大きなものでは，極端に反応が進みにくくなる傾向は，KOHを触媒に用いた場合でも同じである。しかしながら，(1)を触媒に用いた場合，これらの傾向が，KOHに較べ顕著である。また，KOHでは，溶媒の極性にさほど影響されないのに対し，(1)では，極性の増加に従って，反応が速くなっている。

以上の結果は，コバルトセニウムカチオン，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$ の性質から，4～9式のような反応経路を考えることにより，説明が可能である。ここで，KOHを用いた場合と異なる点は，A′，C′が存在するこ



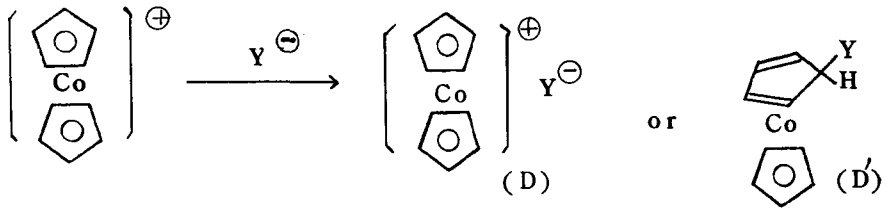
(4)



とである。これらは，エステル交換反応の触媒としては，不活性であると考えられる。従って，反応を遅くさせる要因は，A′，C′ の生成し易さにあるものと見られる。極性溶媒中では，イオン的なA，Cが安定でA′，C′ の量は少ないが，非極性溶媒中では，これらの割合は，増加するために，非極性溶媒中での反応は，KOHに較べ遅くなるものと解釈できる。

また，コバルトセニウムカチオンは，反応するアニオン$Y^{\ominus}$の性質によって，イオン型（D），あるいは中性ジエン型（D′）の化合物を与える事が知

られている。たとえば，Y＝PhO では（D），Y＝Ph,[4] CH_2CN では（D′）を与える。すなわち，電気陰性度の高いものほどイオン型を形成し易い傾向にある（6．2．3，6．3参照）。ここで用いたようなアルコールのイオン化



定数（Ka）はフエノール（1.2×10^{-10}）とアセトニトリル（$\sim10^{-25}$）のほぼ中間にある（$\sim10^{-16}$）。したがって，アルコールの場合，Kaの大きいものほどイオン型が多く，小さいものほどジエン型の割合が多くなると考えられる。ここで，ROHのKaはR′OHよりも小さいものであるから，（A′）よりも（C′）の方が多いために，R′をかえた場合よりも，Rをかえた方が反応速度に大きな変化が現われるものと理解できる。たしかに，かさだかいものほど反応は遅くなっているが，Large Cation効果というよりはむしろ，この様な（A′），（C′）の生成（d電子の影響）での説明の方が，全般的な解釈が可能なので，より妥当なものと思われる。だが，この場合，R′OHの変化による反応系の極性の変化も無視できないものと考えられる。

4．4　実験の部

4．4．1　触媒合成

$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$[2] の合成

コバルトセン1.9g（10mM）を少量の水を加えたTHFに溶かし，酸素を通じると，約30分で黄色針状結晶が生成する。これを乾燥THFで充分洗い，減圧乾燥すると，2.0g（100％）の結晶が得られる。吸湿性高い。

〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕〔RO〕*の合成

コバルトセンを相当するアルコールに溶かし，酸素を通じて得られる，橙黄色溶液として触媒に用いた。　　＊6．2．3項参照

4．4．2　　エステル交換反応

① 2式の反応　；100mMのCH_3COORとR′OHとを混ぜ，0℃で触媒0.5mMを加え，窒素下に反応を行なった。

② 3式の反応　；300mMの酢酸エチルとメチルアルコールとを40mℓの溶媒に溶かし，0°で触媒0.5mMを加え，窒素下に反応を行なった。

4．4．3　　速度測定

ガスクロマトグラフィにより，出発物質の減少と生成物の増加とを追跡して，反応速度を求めた。カラム充塡剤としては，ポリエチレングライコール，シリコーングリースを使用した。

引　用　文　献

1) 総説として， R. E. Wilfong, J. Polymer Sci., 54, 385 (1961).

2) G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 74, 6148 (1952).

3) E. O. Fischer, R. Jira, Z. Naturforsch., 8b, 1-2 (1953).

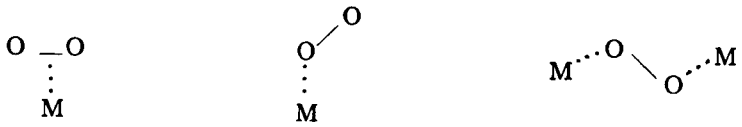
4) E. O. Fischer, G. E. Herberich, Chem. Ber., 94, 1517 (1961).

第5章　コバルトセンの酸素付加体

5．1　序

有機遷移金属錯体と酸素分子との反応は，生化学的には，生体内での酸素の輸送と酸化，工業的には，不均一系酸化金属触媒の可溶化といった問題と関連しているので，最近，これらの分野の研究には，多くの関心が寄せられている。したがって，Vaskaの酸素錯体，$IrCl(CO)(PPh_3)_2 \cdot O_2$の発見[1]以来，数多くの安定な酸素錯体が合成され，[2]配位酸素の反応性や結合，構造などがかなり明らかになって来た。

酸素分子の金属への配位様式としては，図1.に示した（A），（B），（C）の3種が知られている。



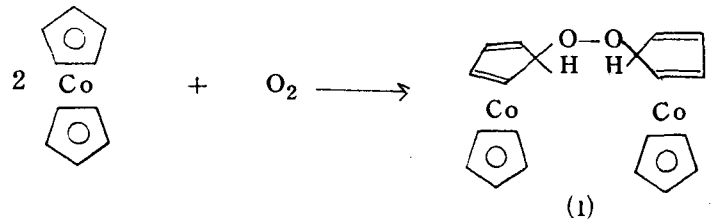
（A）　（B）　（C）

図1.　酸素分子の金属への配位様式

$IrCl(CO)(PPh_3)_2 \cdot O_2$[3]や$(Ph_3P)_2Pt \cdot O_2$[4]は（A）型で配位しており，この型はGriffith[5]がオキシヘモグロビン中での酸素分子の配位様式として，提唱しているものである。この型で配位した酸素錯体は830～900 cm^{-1}附近にνO−Oの赤外吸収を示す。Pauling[6]がオキシヘモグロビンでの配位様式として主張しているのが，（B）型である。赤外，ESRなどの知見から，いくつかの酸素錯体が，この型と推定されている，[2a]が最近，N, N′−Ethylenbis(benzoacetoniminato)cobalt(II)の酸素錯体のX線解析が行なわれ，その結果，（B）型であることが明らかになった。ここで，結合角（Co−O−O）は126°で，酸素間距離（O−O）は1.26 Åとスーパーオキサイド（O_2^-）のそれ（1.28 Å）とほぼ一致する。この型で

は，1100 cm^{-1} 附近に νO−Oの赤外吸収を示す。（C）は2核錯体で，$[(NH_3)_5Co \cdot O_2 \cdot Co(NH_3)_5]^{n+}$（n＝4, 5）などがこの構造を取っている。[7] n＝4の場合は酸素間距離が1.47Åでパーオキサイド（O_2^{2-} =1.49Å）に近く，n＝5の場合の距離は1.31Åでスーパーオキサイドに近い状態となっている。

以上の様に，酸素錯体の配位様式として，（A），（B），（C）の3つが知られているが，本章では，酸素下でのコバルトセンと活性水素化合物との反応の中間体として，これ以外の型の錯体(1)を見い出した[8]ので，その構造と反応性について述べる。



(1)

5．2　結果と考察

5．2．1　コバルトセンの酸素付加体の合成

コバルトセンのエーテル溶液に，−78°で乾燥した酸素を通じると，直ちにコバルトセン2モル当り1モルの酸素を吸収し，橙黄色の沈澱が生成する。この反応は，100mmHg以下の酸素圧でもすみやかに進行する。この化合物は非常に不安定で，衝撃により爆発し，窒素下でも固体状態で徐々に分解して，青紫色の不溶性物質になる。空気中に出すと，すみやかに分解して，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+OH^-$になる。燐酸の水溶液で加水分解すると，定量的に$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+H_2PO_4^-$と，使用したコバルトセンに対し$\frac{1}{2}$モルの過酸化水素が生成している事がヨードメトリーで確認された。

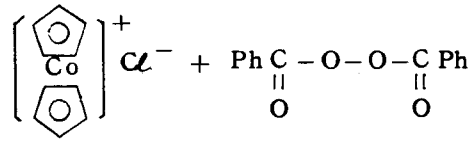
以上の結果から，橙黄色固体は，コバルトセンの骨核を保ち，2分子のコバルトセンと1分子の酸素の組成から成る事が明らかになった（2式）。

$$2\,(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co + O_2 \longrightarrow \underset{(1)}{[(C_5H_5)_2Co]_2 \cdot O_2} \qquad (2)$$

$$\underset{(1)}{[(C_5H_5)_2Co]_2O_2} + H_3PO_4 \rightarrow \underset{(2)}{2\,[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+\,H_2PO_4^-} + H_2O_2$$

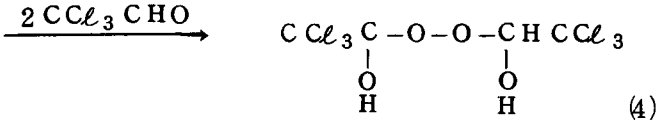
5．2．2　反応性

酸素付加体(1)は，ベンゾイルクロライドと反応してコバルトセニウムクロライドと過酸化ベンゾイルを与え，(1)の塩化メチレン溶液に，2倍モルの硫

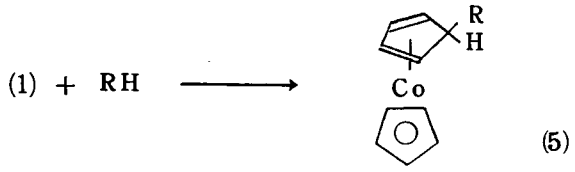


酸を加えた後，クロラールを反応させると，コバルトセニウムサルフエート(3)と dichloralperoxide hydrate(4)が得られる。この様に，乾燥H_2O_2源としても，(1)は用いられる。

$$(1) + 2\,H_2SO_4 \rightarrow \underset{(3)}{2\,[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+\,HSO_4^-} + [H_2O_2]$$



(1)は，種々の活性水素化合物とも反応し，ジエン型錯体(5)を与える（第6章）。

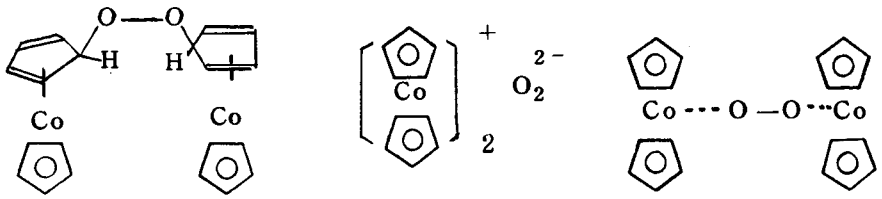


また(1)は，良好な酸化試剤としても働き，α－ジケトン，O－キノン類との反応で，炭素－炭素結合を酸化開裂して，コバルトセニウムカルボキシレート(6)を与える（第7章）。

$$[(C_5H_5)_2Co]_2O_2 + RC(=O)-C(=O)R \rightarrow 2\,[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+\,[RCOO]^- \quad (6)$$

5．2．3　　構　造

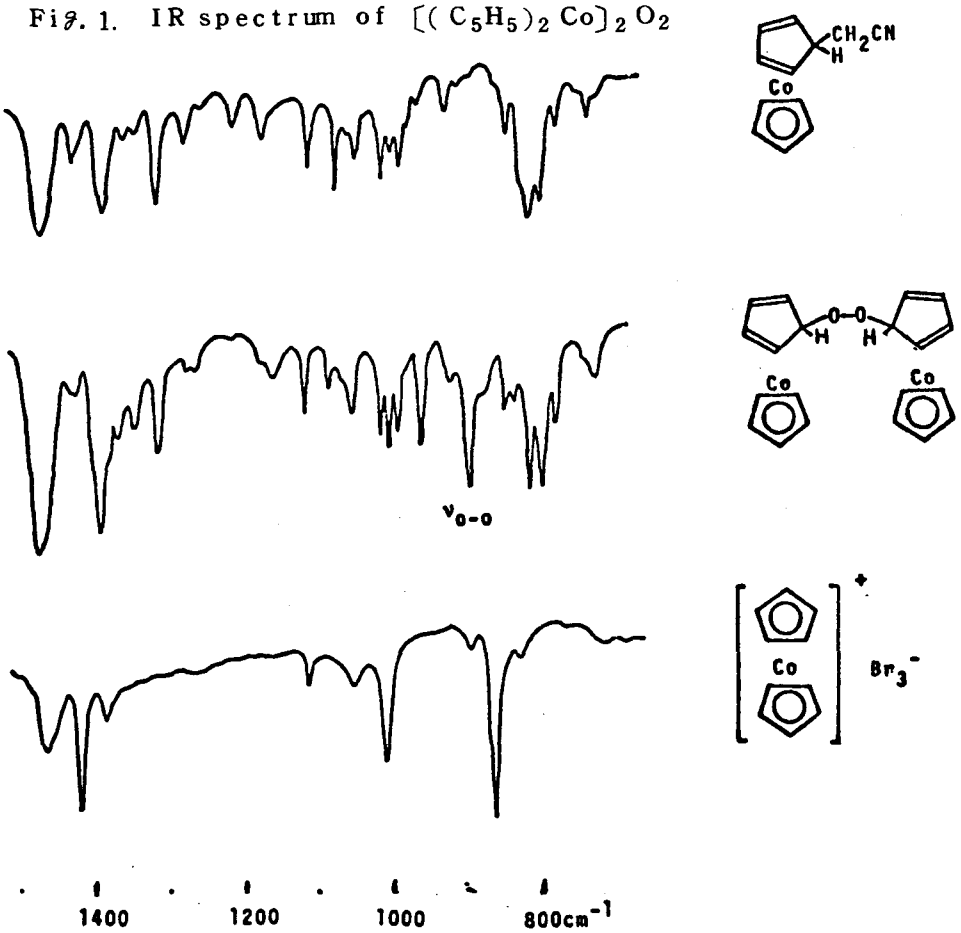
コバルトセン2分子と酸素1分子とからなる(1)の構造としては，次の3つ（1a, 1b, 1c）が可能である。（1c）に対応する酸素錯体としては，$[(NH_3)_5$



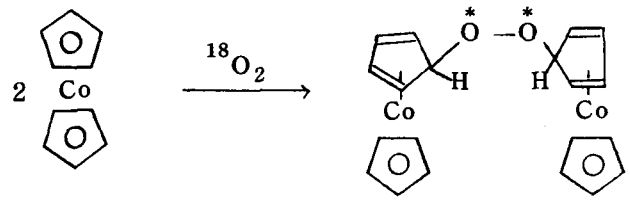
（1a）　　（1b）　　（1c）

$Co-O-O-Co(NH_3)_5]^{5+}$ などが知られている[9]が，コバルトセンはEANが，Krよりも1だけ大きく，反結合性軌道に電子が1つ入っているため(第1章参照）に（1c）の様な構造は取りにくく，むしろ（1a），（1b）の様な構造を取る方向に反応が進行する傾向にある。1aに対応する化合物としては，四フッ化エチレン[10]やアクリロニトリル[11]の付加体があり，（1b）に対応するものとしては，ハロゲンとの反応性成物などがある。したがって可能性としては，（1a），（1b）がより有力と考えられるが，（1）の赤外吸収を測定すると，そのスペクトルは，（1b）型に見られる，コバルトセニウム塩の単純な吸収ではなく，(5)の様なジエン型錯体のそれに非常に類似している。さらに887 cm^{-1} に νO－Oとみられる強い吸収を示した（Fig. 1）。（1b）ではこの吸収は出せないはずである。

Fig. 1. IR spectrum of $[(C_5H_5)_2Co]_2O_2$



この吸収をはっきりさせる目的で，$^{18}O_2$（純度９２％）を用いて，酸素付加体を合成し，赤外を測定すると８８７cm^{-1} の吸収は８８４cm^{-1} に移動し，８００cm^{-1} と１０００cm^{-1} 附近のシクロペンタジエンに基づくと考えられる吸収にもわずかの変化が見られた。

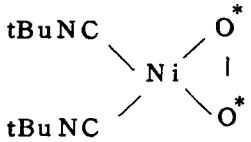


$\nu O^{16}-O^{16} = 887 cm^{-1}$

$\nu O^{18}-O^{18} = 884$

$\triangle = 3$

一般に，$(tBuNC)_2Ni\cdot O_2$ の様な（A）様式で配位した酸素錯体の νO−O は $^{18}O_2$ 置換により 簡単な調和振動子の計算で得られる値とほぼ一致した値（約50 cm^{-1}）だけ低波数移動することが知られている[12]。

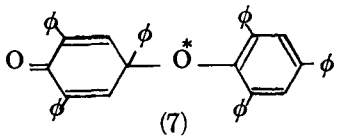


$\nu O^{16}-O^{16} = 898\,cm^{-1}$

$\nu O^{18}-O^{18} = 848$

$\triangle = 50$

一方，大きな炭化水素基に結合している酸素では，その重酸素効果は，重量が酸素に近い炭素鎖を介して分散してしまうために，小さくなる。たとえば，化合物(7)に於けるSP^3−炭素側の νC−0 の ^{18}O−移動は 2 cm^{-1} ほどで



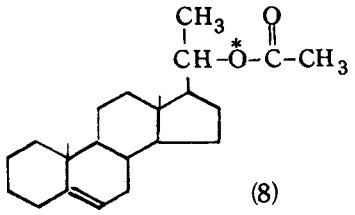
(7)

ν ⋮C−O^{16} = 958 cm^{-1}, ν ⋛C−O^{16} = 1201 cm^{-1}

⋮C−O^{18} = 956 , ν ⋛C−O^{18} = 1185

$\triangle = 2$ $\triangle = 16$

あり[13]，(8)の様な化合物になると，重酸素効果はほとんど認められなくなる[14]。



(8)

νC−O^{16}−R = 1259 cm^{-1}

1035

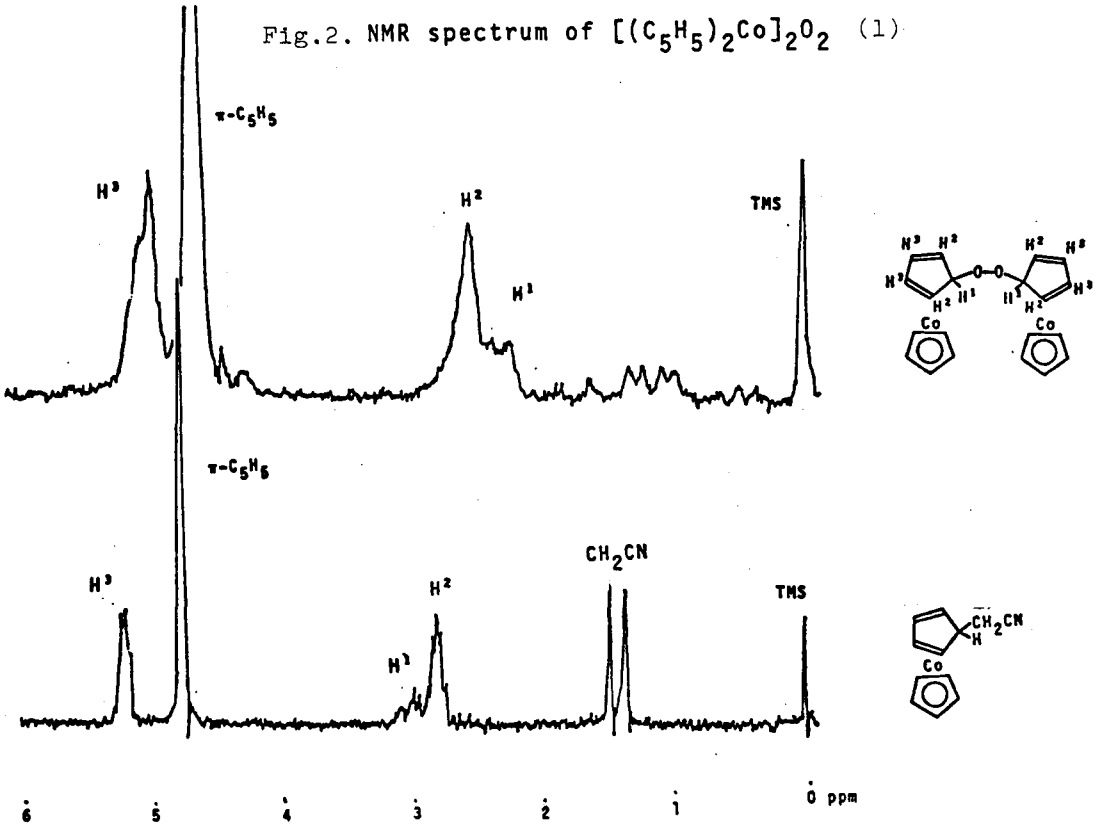
νC−O^{18}−R = unchanged.

以上の様な理由から，赤外のデータからは，（1a）の構造が最も妥当であることが明らかになった。

さらに，これを確かなものとする目的で，重塩化メチレン溶媒中，0℃でNMRを測定すると，(5)の様なジエン型錯体と類似したスペクトルが得られ（Fig. 2），δ 2.3（1−H），2.57（2−H），4.69（$\pi-C_5H_5$），5.04（3−H）と帰属できることから，この結果もコバルトセンの酸素付加体(1)の構

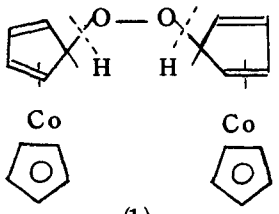
造としては，(1a)が最も相応しいものであることを示している。

Fig.2. NMR spectrum of $[(C_5H_5)_2Co]_2O_2$ (1)



5．2．4　　酸素付加体(1)の性質

コバルトセンの酸素付加体の構造は，酸素分子が配位子に，ミューペルオキシ型で結合したものであることが明らかになったが，その性質は，一般の有機過酸化物のそれとは，5．2．1，5．2．2に見られる様に，明らかに異なっている。有機過酸化物の場合には，O－O結合が最も開裂し易い結合

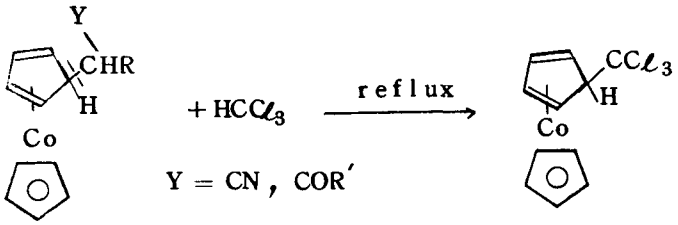


(1)

$(CH_3)_3C-O\vdots O-C(CH_3)_3$

(9)

である(9)が(1)に於いては，C－O結合が非常に活性で求核的な攻撃をし易い。これは，コバルトセン特有の性質で，α－炭素にニトリルやカルボニルのよ



式3

うな電子吸引基の持ったexo－位の置換基の場合には，d電子の影響で容易に炭素－炭素結合でも開裂することがわかった（3式）。[11]

この様に配位子に結合していながら，種々の基質と反応して，O_2 をはなし，コバルトセンの骨核に容易に戻るといった型の酸素錯体は今までに例がなく，新しいタイプの酸素分子の活性化という点で興味深い。

5．3　実験の部

5．3．1　酸素付加体(1)の単離

コバルトセン190㎎（1mM）を30㎖の乾燥エーテンにとかし，－78°に冷したモレキュラーシーブを通して乾燥した酸素を，－78°で通じると，直ちに橙黄色の固体が生成する。30分酸素を通じた後，－78°に冷却したガラスフィルターで（窒素下に）ロ過し，数回，冷却した乾燥エーテルで洗い減圧乾燥する。この化合物は，熱，湿気に対して不安定である。固体状態でも10°以上では，窒素下で徐々に分解して，青紫色のコバルト酸化物になる。ベンゼン，エーテルなどには不溶であるが，塩化メチレンには可溶で，

赤色溶液となる。ＴＨＦにも0°位ではある程度溶ける。四塩化炭素，四塩化エチレンにも不溶である。クロロホルム，アセトニトリルの様な活性水素を持つ溶媒は用いられない（第６章参照）

5．3．2　重酸素付加体の合成

コバルトセン１８９㎎（１mM）を２０㎖の乾燥エーテルにとかし，液体窒素で冷やして高真空に脱気（10^{-4} ㎜Hg）の後，活性シリカゲルに吸着させた $^{18}O_2$（純度９２％）を反応系に導びいて重酸素付加体を合成した。反応終了後，過剰の重酸素は，シリカゲル部を液体窒素で冷やし，元の容器に戻す。単離は５．３．１と同様の操作で行なった。

5．3．3　赤外測定

５．３．１，５．３．２で得られた固体を窒素雰囲気中冷却下にNu jol とまぜ，NaCℓ板にぬりつけて，測定した。補正にはポリスチレンを用いた。

機種：日立社製ＥＰＩ２Ｇ型

5．3．4　ＮＭＲ測定

５．３．１で合成した(1)を重塩化メチレンにとかし０℃で測定した。

機種：日立社製 Hitachi－Perkin－Elmer R20

5．3．5　酸素ガス吸収量測定

４０㎖のエーテル，あるいは塩化メチレンを，乾燥した酸素を満したガスビュレットにつないだ溶器に入れて，－78°に冷却の後，コバルトセン７６０㎎（４mM）を加えて攪拌すると，激しいガス吸収が起こる。約１５分でガス吸収が終わる（コバルトセンの溶解が律速）。

ビュレット：２５℃

酸素吸収量平均値：４６.７㎖（４６.７÷２４.４＝１.９mM）。

5．3．6　過酸化水素の滴定

コバルトセン400㎎（2.1mM）をエーテル30㎖に溶かし，−20°で20分間，酸素を通じた後，−20°で20㎖の水に溶かしたH_3PO_4 2㎖を加え，さらに50㎖の水に溶かしたNaI 1.2g（8mM）と一滴のデンプン水溶液を加えると，直ちに紫色になる。これに，紫色が消えるまで，$^{N}/_{10}$ $Na_2S_2O_3$（f＝0.998）を加えると，19.2㎖要した。

H_2O_2含量：$19.2 \times 0.998 \times \frac{1}{20} = 0.96$mM

使用コバルトセン当り　$0.96 \div 2.1 = 0.46$mM　H_2O_2

5．3．7　Dichloralperoxidehydrate (4)

コバルトセン950㎎（5mM）のエーテル溶液50㎖に−78°で30分間，酸素を通じた後，H_2SO_4（5mM）のエーテル溶液20㎖とCCl_3CHO 540㎎（5mM）のエーテル溶液10㎖とを，−78°で順次加え，ゆっくり室温（25°）にもどし1時間攪拌する。黄色の$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+HSO_4^-$を口過により除き，口液を濃縮すると，白色の結晶730㎎（88％収率）が得られる。融点（122° dec.），赤外スペクトル[15]から，このものを(4)と確認した。

5．3．8　塩化ベンゾイルとの反応

コバルトセン380㎎（2mM）をTHF 30㎖に溶かし，−78°で，乾燥酸素を20分間通じた後，−78°で塩化ベンゾイル0.23㎖（2mM）のTHF溶液10㎖を加えると，直ちに橙黄色沈澱が，緑黄色の$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$-Cl^-に変わる。室温（25°）にもどし，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+Cl^-$を除いて溶媒を溜去すると，白色の過酸化ベンゾイルが220㎎（90％収率）得られる。このものは，標品との融点（103.5°），赤外スペクトルの比較により確認した。

5．3．9　ジエン錯体とクロロホルムとの反応（3式）

これは，2．4．1項に記載した。

引 用 文 献

1) L. Vaska, Science, 140, 809 (1963).

2) (a) J. S. Valentine, Chem. Rev., 73, 235 (1973);
(b) R. G. Wilkins, Advan. Chem. Ser., No. 100, 111 (1971);
(c) V. J. Choy, and C. J. O'Connor, Coord. Chem. Rev., 9, 145 (1972/1973).

3) S. J. La Placa, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 87, 2581 (1965).

4) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, and N. Hagihara, Chem. Commun., 743 (1969).

5) J. S. Griffith, Proc. Roy. Soc. (London), A235, 23 (1956).

6) L. Pauling, Nature, 203, 182 (1964).

7) W. P. Schaefer, Inorg. Chem., 7, 725 (1968).

8) H. Kojima, S. Takahashi, and N. Hagihara, J. C. S. Chem. Comm., 1973, 230.

9) W. P. Schaefer, and R. E. Morsh, J. Am. Chem. Soc., 88, 178 (1966).

10) H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 2738 (1961).

11) H. Kojima, S. Takahashi, and N. Hagihara, 4th Oxidation Reaction Symposium, p. 99 (1970) Tokyo; H. Kojima, H. Yamazaki, and N. Hagihara, Mem. Inst. Ind. Res., Osaka Univ., 28, 113 (1971).

12) R. W. Horn, E. Weissberger, and J. P. Collmann, Inorg. Chem., 9, 2367 (1970), and references therein.

13) K. Dimroth, A. Berndt, and R. Volland, Chem. Ber., 99, 3040 (1966).

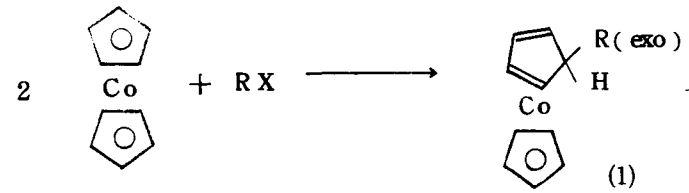
14) 平田義正, 赤外線吸収スペクトル, 11, p. 145 (1960), 南江堂(東京)

15) H. A. Szymanski, Interpreted Infrared Spectra, Vol. 3, p. 242 (1967), Plenum Press Data Division, New York.

第６章　酸素雰囲気中での活性水素化合物との反応

６．１　序

コバルトセンは有機ハロゲン化物と反応して，ジエン型の錯体(π-C_5H_5)(C_5H_5・R) Co，(1)を与える事が知られている（1式）[1]。また，最近コバルトセンと三フッ化メチルアセチレンとの系に紫外線を照射すると，低収率ではあるが，同様なジエン型錯体(π-C_5H_5)(C_5H_5・C≡CCF_3) Co が生成するという事が報告されている[2]。

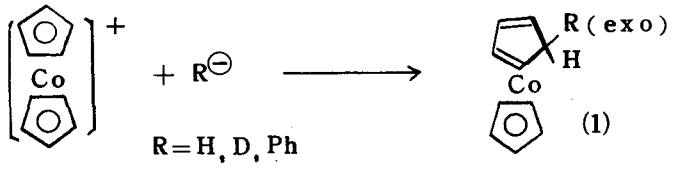


（式1）

R＝CCl_3[3]，CH_3[3]，$CHCl_2$[3]，CF_3[3]，COPh[4]，CH_2Ph[5]
CH_2CH=CHPh(trans)[5]，CH_2C≡CPh[5]，$CHBr_2$[4]
CH_2Cl[1]，CH_2Br[1]，CH_2COOCH_3[6]

X＝Cl，Br，I

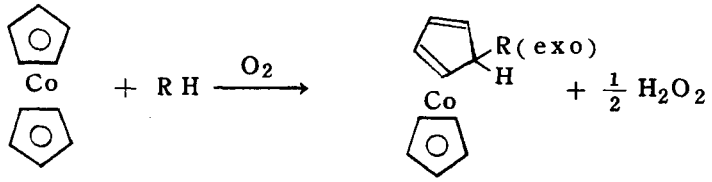
ジエン型錯体(1)は，また，コバルトセニウムカチオン，[(π-C_5H_5)$_2$Co]$^+$とフェニルリチウム（R＝Ph）[7]，$NaBH_4$（R=H, D）[3,7]との反応でも合成できる（２式）。



(2)

錯体(1)でR＝Hの場合には2740 cm^{-1} に特徴ある強い赤外吸収を示す。この吸収は，金属に近い位置に有るメチレン水素（endo）が金属の影響を受けて，アルデヒドなみの低波数シフトをするものと考えられ，置換基(R)が水素以外のものではこの吸収がない事から，2式の反応でRはendo－位に入っていると報告された。[3] しかしながら，その後のR＝Ph[8]，R＝COPh[9]についてのX線解析の結果によれば，Rはexo－位に付加していることが明らかになった。したがって，式1，2の反応では，Rはexo位に入っており，2740 cm^{-1} の吸収はexo－位の水素に基づくと考えられる様になった。この理由については，10章で議論する事にする。

この章では，コバルトセンが酸素下で，活性水素化合物と反応して，同様なジエン型錯体(1)を高収率で与える事を見い出した（3式）[10] のでこの反応



(3)

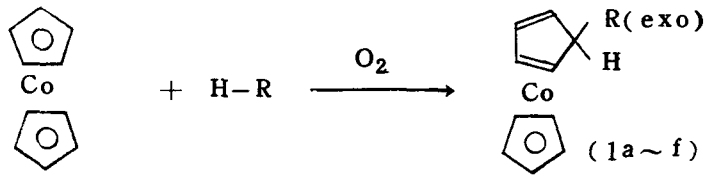
について記す。式3の反応中間体の酸素付加体〔$(C_5H_5)_2Co]_2O_2$ の単離と性質については，すでに5章に記載した。

6．2　結果と考察

6．2．1　活性水素化合物との反応

活性水素として，クロロホルム，アセトニトリル，プロピオニトリルを溶媒に用いて，そのコバルトセンの溶液に，室温で酸素を通じることにより，高収率で（$\pi-C_5H_5$）（exo－R－C_5H_5）Co（1a，b，c）が得られた（4式）。

単離したコバルトセンの酸素付加体にクロロホルムを加えると，爆発的に反応して，黒色分解物を与えるが，エーテルに懸濁させ，－50°でクロロホルムを加え，ゆっくり昇温させると，約－20°で反応し始め，橙黄色固体は



(4)

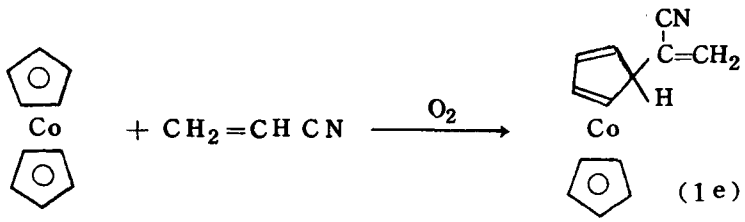
溶解して，赤色透明溶液になる。この溶液から溶媒を溜去すると９５％の収率で（1a）が得られた。

4式の反応は，乾燥塩化メチレンを溶媒として，使用コバルトセンと等モルのＲＨを反応させても，同様に進行し，むしろ低温でもより高収率で，ジエン型錯体(1)が生成した。これは，5. 3．1に記した様に，コバルトセンの酸素付加体が，塩化メチレンによく溶けるために，反応がし易くなっているものと考えられる。

1d，fも，当モルのβ－メトキシプロピオニトリル，フエニルアセチレンとコバルトセンの塩化メチレン溶液に，酸素を通じることにより得られた。

（1a）は，コバルトセンと四塩化炭素との反応でも得られる（1式）が，その場合には，コバルトセンの半分は $[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+C\ell^-$ として消費されるので，その収率は化学量論的に，５０％を越えることはないが，４式の方法では，ほぼ定量的な収率（９７％）で（1a）が得られる。したがって，この種の錯体の合成法として，極めてこの反応は，有効なものである。

錯体（1e）は，α－置換アクリロニトリルといった観点から非常に興味ある化合物である。この錯体はプロピオニトリルを溶媒に用いた時に，最も収率良く生成する。これは，プロピオニトリルの脱水素により（1e）が生成す



(5)

ると見るより，むしろ，溶媒の極性に関係するものと考えられる。

活性水素化合物（RH）として，アセチルアセトン，ニトロメタンを用いた場合には，ジエン錯体(1)は得られず，反応液が，コバルトセニウムカチオン特有の黄色であることから，イオン型錯体，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+ R^-$になっているものと考えられる。

NMRデーターを表3に示した。

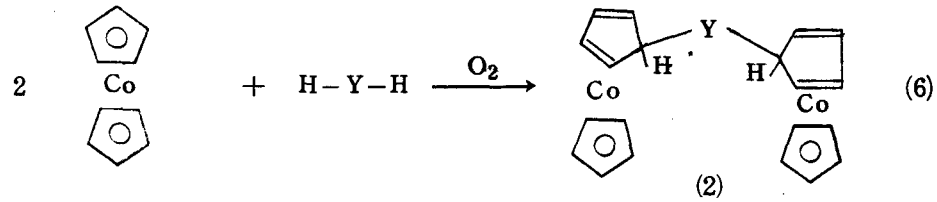
表 1.　ジエン錯体，(1)，(2)

錯　　体	R－H	収率(%)	Mp. (℃)	Color
1a*, R＝CCl_3	CHCl_3	97	80－81	Orange red
1b, R＝CH_2CN	CH_3CN	87	58	red
1c, R＝CH(CN)CH_3	CH_3CH_2CN	51	84－85	red
1d, R＝CH(CN)CH_2OCH_3	CH_2(CN)CH_2OCH_3	90	96－97	red
1e, R＝C(CN)＝CH_2	CH(CN)＝CH_2	25	61－62	red
1f, R＝C≡CPh	HC≡CPh	56	130 (dec)	Orange red
1g, R＝CH(CN)CH_2NPh_2	—	24	113－114	red
2a, Y＝CH_2COCH_2	CH_3COCH_3	70	100 (dec)	Orange
2b, Y＝CH(CN)CH(CN)	CH_2(CN)CH_2(CN)	70	148－149 (dec)	Orange

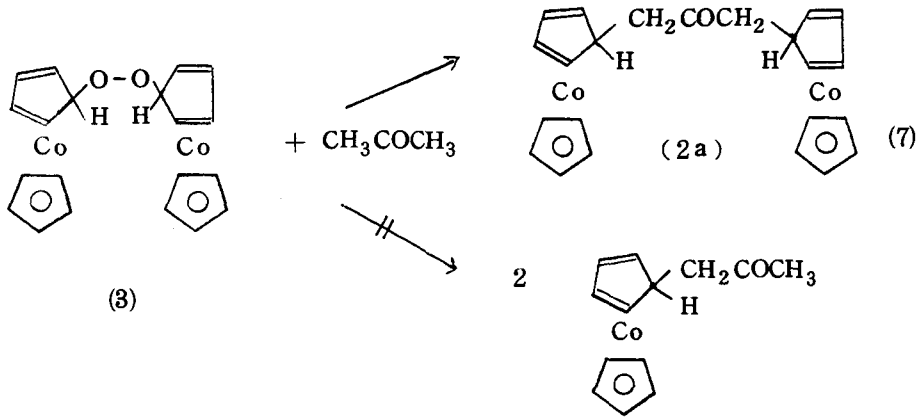
* 既知化合物[3)]

6．2．2　二核錯体，$(\pi-C_5H_5Co)(C_5H_5-Y-C_5H_5)(\pi-C_5H_5-Co)$，(2)

コバルトセンの塩化メチレン溶液に，アセトンあるいはコハク酸ジニトリルのような活性水素化合物（H－Y－H）を加えて，酸素を通じると，(2)のような二核錯体が，高収率得られる。アセトンを大過剰，あるいはアセトンを溶媒に用いても，二核錯体のみが得られて来ることから，酸素付加体(3)に於い



て，C－O結合は，同時に開裂しているものと考えられる（7式）。

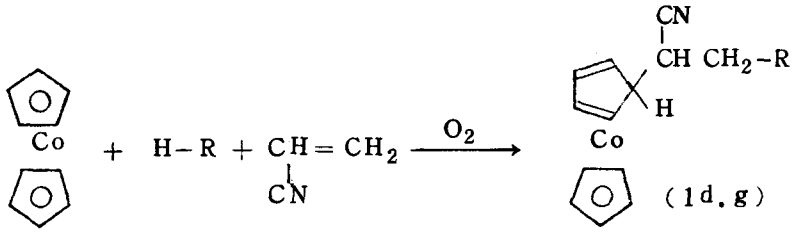


二核錯体（2b）はコバルトセンとフマロニトリルとの反応でも得られたが（3章），その際の収率（7％）に較べ6式の反応の方がより好収率で，同じ化合物が得られる。

ここで得られた化合物の収率，性状を表1に，NMRデーターを表3に示した。

6．2．3　アルコール，アミン類との反応

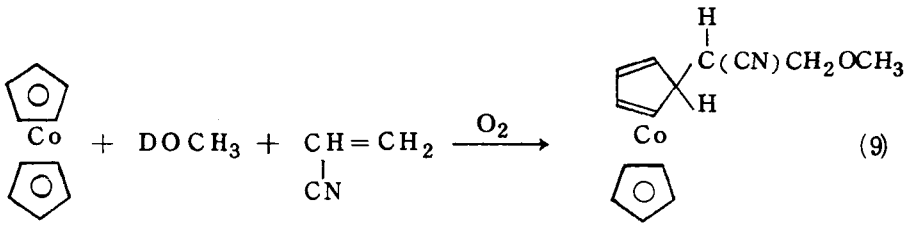
酸素下での，コバルトセンとアルコール，アミン類との反応も検討したが，(1)のようなジエン型錯体は単離できなかった。反応生成物が，極めて，湿気に不安定であることから，イオン的な構造の化合物と考えられるので，その系にアクリロニトリルを加えてやると，良い収率で，アクリロニトリルが挿入した錯体（1d, g）が得られた。この反応では，アクリロニトリルの重合と



(8)

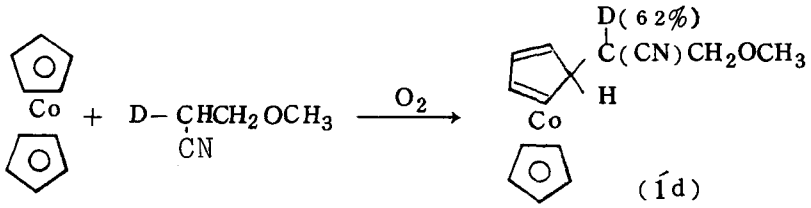
(d) R＝OCH_3，(g) R＝NPh_2

関連していて，興味ある事実であるが，コバルトセンとβ－メトキシプロピオニトリルとの酸素下での反応（４式）でも生成するので，先ず，メタノールとアクリロニトリルとが反応して，β－メトキシプロピオニトリルが生成し，これが酸素錯体と反応して，（1d）が生成する，といった経路を取る可能性も無視できない。この点を明らかにする目的で，ＲＨとして１－Ｄ－重メタノール（CH_3OD，９９％Ｄ）を用いて，８式の反応を行なったが，生成



(9)

物には全く重水素は入って来なかった（９式）。ところが，重メタノール（CH_3OD，９９％Ｄ）とアクリロニトリルとからシアノエチレーション反応で合成した，



(10)

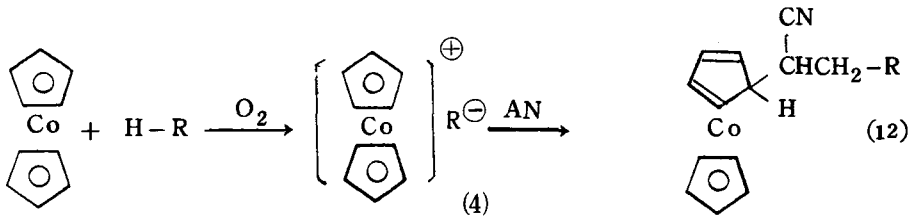
α－D－β－メトキシプロピオニトリル（CH_3OCH_2CHDCN, 90%D）とコバルトセンとを酸素下で反応させて得られた（1′d）には，α－位に重水素が62%（重水素効果：0.62／0.5×0.9＝1.38）入っていることが，NMR測定の結果，確認された。

また，（1d）は，コバルトセニウムカチオンとCH_3ON_aの

$$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+ Br_3^- + CH_3ON_a \xrightarrow{AN} 1d \qquad (11)$$

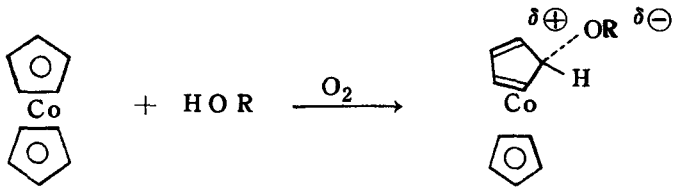
混合系にアクリロニトリルを加えても，生成することがわかった。

以上の結果から，8式の反応は，イオン型中間体(4)を経て進行することが実証できた。



(12)

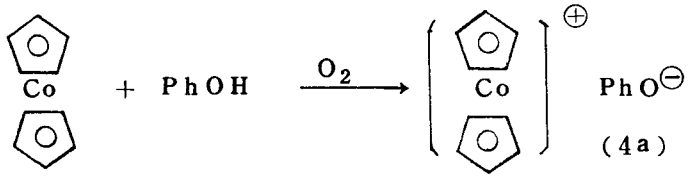
メタノール，ジフエニルアミンの他に，EtOH，i－PrOH，t－BuOH，Et_2NH等についても検討したが，アクリロニトリルの挿入した錯体は，単離できなかった。またRHとしてメタノールを用い，ビニル化合物として，アクリル酸メチル，メタアクリロニトリル等との反応でも，この条件で，挿入生成物は得られなかった。この理由としては，酸性度の小さいアルコールほど，C_5H_5－環との相互作用が強いような化合物(5)を形成し（4.3参照），メタノールの場合でもある程度の相互作用をしているために，電子親和性がアクリロニトリル程も大きくない，メタアクリロニトリルやアクリル酸メチルの場合には，挿入生成物が得られないものと考えられる。これは，アクリ



(5)

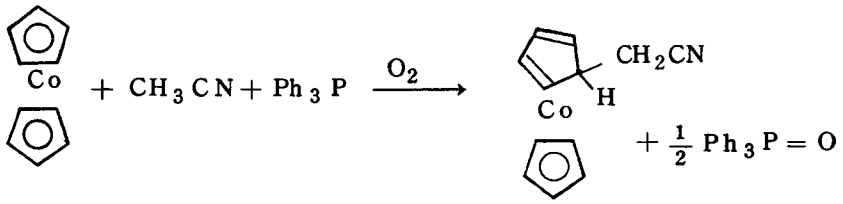
ロニトリルの重合触媒として，コバルトセンは作用するが，その他のビニルモノマーの重合を触媒しない，という結果（２章）とよく対応している。以上の反応は，塩化メチレンを溶媒として行なったが，もっと極性の強い溶媒を用いれば，ここでは反応しなかったようなものでも，挿入反応を可能にするかも知れない。

活性水素化合物としてフエノールを用いた際には，安定な，コバルトセニウムフエノレート（4a）が生成した。



6．2．4　　過酸化水素の確認

5章で述べたように，コバルトセンの酸素付加体(3)と酸との反応で，過酸化水素が生成して来る。活性水素化合物と反応して，ジエン型錯体を与える場合も，同様に，過酸化水素が生成するものと思われるが，反応終了後では，分解してしまうためか，ヨードメトリーを行なっても過酸化水素は検出できない。一方，酸素錯体，$(Ph_3P)_2M \cdot O_2$（M＝Ni，Pd，Pt）などは，トリフエニルホスフィンの酸化触媒になることが知られている[11]が，コバルトセンの酸素付加体(3)はトリフエニルホスフィンを酸化しない，ということ



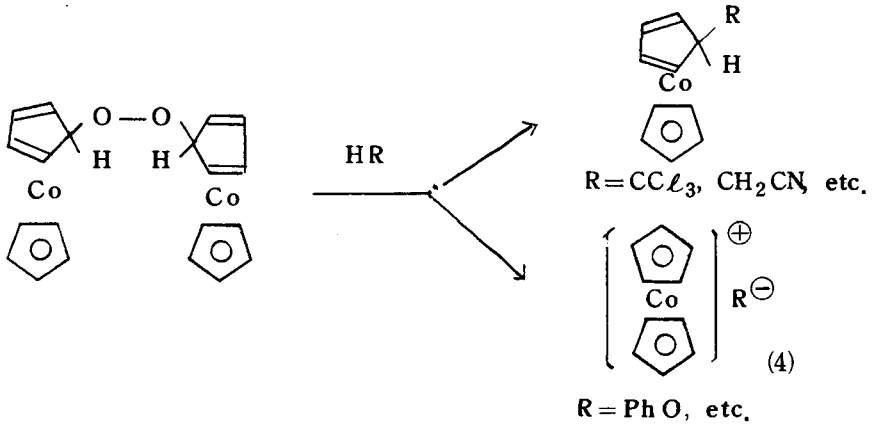
(13)

を確認したので，コバルトセンのアセトニトリル溶液に過剰のトリフエニル

ホスフィンを加えて，酸素を通じると，ジエン型錯体（1b）の他に，トリフエニルホスフィンが使用コバルトセン当り1/2モルだけ酸化されて，トリフエニルホスフィンオキサイド（$Ph_3P=O$）が生成する。このことから，活性水素化合物との反応でも，酸の場合と同様に，使用コバルトセン当り1/2モルだけ過酸化水素が，生成していることを確認した。

6．3　まとめ

以上の結果をまとめてみると，コバルトセンの酸素付加体(3)と活性水素との反応は（14式）のように大別することができる。すなわち，クロロホルム，アセトニトリル（$Ka \sim 10^{-25}$）程度の酸性度の活性水素化合物では，(1)のよ



(14)

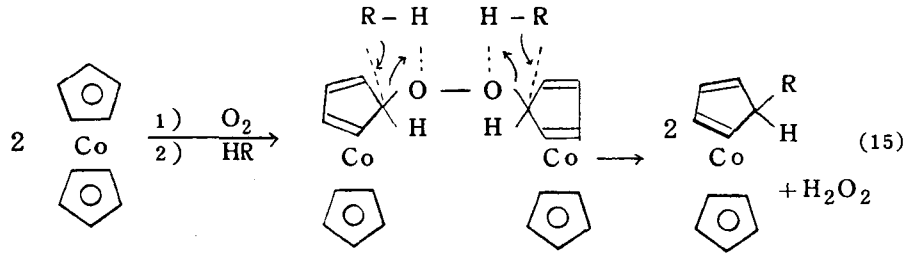
うなジエン型錯体が安定に単離できるが，フエノール（$Ka\ 1.2 \times 10^{-10}$）などのように，酸性度の大きいものでは，コバルトセニウム塩(4)が生成する。参考のため，表2に有機化合物のイオン化定数（Ka）を示した。表2より明らかなように，アルコール類は，これらの中間のイオン化定数を持っている。従って，定性的にはアルコールとの反応では，(1)，(4)の中間状態の化合物になるものと考えられる。RHのKaによって，(1)あるいは(4)が生成する理由については第10章で議論する。

酸素下でのコバルトセンと活性水素化合物との反応で(1)が生成する反応経路としては，得られた結果を総合すれば，15式のように表わすことができ

る。

表 2. イオン化定数 (Ka)[12]

化合物	Ka	化合物	Ka
$CH_2(COCH_3)_2$	1.5×10^{-9}	C_2H_5OH	1.8×10^{-16}
$PhOH$	1.2×10^{-10}	$PhC\equiv CH$	3.2×10^{-19}
$CH_2(COCH_3)CO_2Et$	7.1×10^{-11}	$CH_3SO_2CH_3$	$\sim10^{-23}$
CH_3NO_2	6.1×10^{-11}	CH_3CN	$\sim10^{-25}$
$CH_2(CO_2Et)_2$	$\sim10^{-15}$	$HC\equiv CH$	$\sim10^{-25}$
C_5H_6	10^{-15}	Ph_3CH	3.2×10^{-33}
CH_3OH	3.2×10^{-16}	$PhCH_3$	10^{-35}



(15)

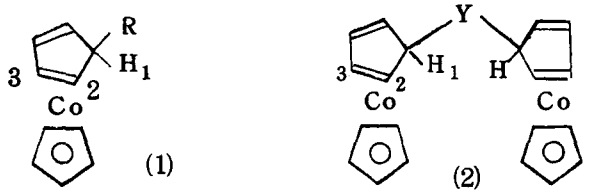
表3. NMRデーター（60MHz, in $CDCl_3$, rel. to TMS）

化合物	δ 値	構造 カップリング(cps)	帰属*
1a ($R=CH_2CN$)	5.21	Triplet(2.3)	3-H (2)
	4.76	Singlet	π-C_5H_5 (5)
	2.99	Complex	1-H (1)
	2.80	Sextet	2-H (2)
	1.41	Doublet(6.0)	CH_2CN (2)
1c ($R=CH(CN)CH_3$)	5.23	Singlet(br)	3-H (2)
	4.76	Singlet	π-C_5H_5 (5)
	2.88	Singlet(br)	2-H (2)
	2.73	Singlet(〃)	1-H (1)
	1.4	Quintet(7.0)	-CH(CN)- (1)
	0.85	Doublet(7.0)	$-CH_3$ (3)
1d ($R=CH(CN)CH_2OCH_3$)	5.29	Singlet(br)	3-H (2)
	4.81	Singlet	π-C_5H_5 (5)
	3.31	Singlet	CH_3O- (3)
	3.19	Doublet(6.0)	$-CH_2O-$ (2)
	2.91	Complex	1-H (1)
	2.75	Complex	2-H (2)
	1.65	Quartet(6.0)	-CH(CN)- (1)
1e ($R=C(CN)=CH_2$)	5.37	Singlet	$\frac{1}{2}=CH_2$ (1)
	5.31	Complex	3-H (2)
	5.18	Singlet	$\frac{1}{2}=CH_2$ (1)
	4.84	Singlet	π-C_5H_5 (5)
	3.42	Singlet(br)	1-H (1)
	2.83	Quartet(2.3)	2-H (2)

表 3. （つづき）

化　合　物	δ 値	構　造 カップリング(cps)	帰　属*
1f (R=C≡CPh)	7.17	Singlet	C_5H_5 (5)
	5.31	Triplet(2)	3−H (2)
	4.75	Singlet	π−C_5H_5 (5)
	3.62	Triplet	1−H (1)
	2.83	Multiplet	2−H (2)
1g (R=CHCH$_2$NPh$_2$) | CN	3.00	Multiplet	2 C_6H_5 (10)
	5.23	Singlet(br)	3−H (2)
	4.72	Singlet	π−C_5H_5 (5)
	3.6	Complex	2−H (2)
	2.9	Complex	1−H (1)
	2.8	Complex	Ph_2NCH_2− (2)
	2.94	Quartet(7.0)	>CH(CN) (1)
2a** (Y=CH$_2$COCH$_2$)	4.94	Quartet(1.5)	3−H (4)
	4.56	Singlet	π−C_5H_5 (10)
	3.05	Complex	1−H (2)
	2.64	Quartet(2.3)	2−H (4)
	1.35	Doublet(7.5)	−CH_2COCH_2- (4)
2b (Y=CH−CH) | | CN CN	5.18	Singlet(br)	3−H (4)
	4.71	Singlet	π−C_5H_5 (10)
	2.83	Singlet(br)	2−H (4)
	2.53	Singlet(br)	1−H (2)
	1.15	Doublet(8.0)	>CH(CN) (2)

＊ 帰属プロトン番号は下図に従った。



＊＊ C_6D_6 溶媒

6．4　実験の部

溶媒に用いたＴＨＦ，エーテルは金属ナトリウムで，塩化メチレン，クロロホルム，アセトニトリル等はカルシウムハイドライドで乾燥したものを用いた。酸素，窒素ガスはドライアイス温度に冷却した，ガス乾燥用モレキュラーシーブを用いて乾燥した。分子量は，ベンゼンあるいは塩化メチレンを溶媒として蒸気圧降下法により測定した。

6．4．1　活性水素化合物との反応

$(\pi-C_5H_5)(CC\ell_3-C_5H_5)Co$　(1a)

A．コバルトセン１９０㎎のクロロホルム溶液３０㎖に室温（２５°）で酸素を通じると暗褐色液がただちに赤色透明溶液となる。１時間後溶媒を溜去し，石油エーテル３０㎖を加えて，生成物を抽出し，不溶物を口過により除去する。この赤色溶液を少量に濃縮し，ヘキサンを溶出液に用いてアルミナクロマトで精製する。こうして橙赤色結晶３００㎎を得た。収率９７％。この化合物は，コバルトセンと四塩化炭素との反応で合成[3)]したものと，赤外吸収，融点が完全に一致した。　Mp.　８０－８１°

B．コバルトセン１９０㎎をエーテル２０㎖に溶かし，酸素を－５０°で５分間通じると，橙黄色の酸素付加体(3)[*] が析出し，溶液は無色になる。これに窒素下でクロロホルム５㎖を加え，ゆっくり昇温すると，－２０°ぐらいで

溶液は赤色になる。25°で30分攪拌の後溶媒を除き，ペンタンからの再結晶により精製して，290㎎の1aを得た。収率95％，融点，赤外吸収はAで得られたものと完全に一致した。

＊ 5．3．1 参照

(π−C_5H_5)(C_5H_5−CH_2CN)Co，(1a)

コバルトセン760㎎を30㎖のアセトニトリルに溶かし，25°で酸素を1時間通じた後，溶媒を除き，ヘキサン20㎖にとかして不溶物を除く。この赤色溶液を少量に濃縮し，冷却すると，赤色結晶0.809が得られた。収率88％。　Mp. 58℃

分析値：C 63.00，H 5.28，N 6.16％

計算値：C 62.89，H 5.28，N 6.11％，($C_{12}H_{12}NCo$として)

分子量：225(計算値229)

(π−C_5H_5)〔C_5H_5−$CH(CN)CH_3$〕Co，(1c)

コバルトセン570㎎をプロピオニトリル溶液20㎖に25°で酸素を1時間通じると，黒褐色の溶液が，赤色になる。減圧下に溶媒を溜去し，ヘキサン30㎖に溶かして，不溶物を除き，ヘキサンからの再結晶で精製すると，410㎎の赤色結晶が得られた。収率51％，Mp. 84−85°

分析値：C 63.95，H 5.79，N 5.86％

計算値：C 64.20，H 5.80，N 5.76％，($C_{13}H_{14}NCo$として)

(π−C_5H_5)〔C_5H_5−$CH(CN)CH_2OCH_3$〕Co，(1d)

A．コバルトセン180㎎の塩化メチレン溶液30㎖にβ−メトキシプロピオニトリル0.5㎖(5.5mM)を加え，25°で酸素を1時間通じた後，溶媒を除き，ベンゼン−ヘキサン(2：3)混合溶媒で生成物を抽出，溶媒を溜去すると赤色結晶が得られる。ベンゼン−ヘキサン(1：3)から再結晶精

製して，460㎎の暗赤色結晶を得た。収率84％，この化合物は，アルミナに対して，非常に敏感で，水を加えたシリカ，あるいはアルミナクロマトでも分解する。 Mp. 96－97°

IR (Nujol)：$\nu C\equiv N$ 2230(w)，$\nu C-O$ 1125(vs) cm^{-1}

分析値：C 61.72，H 5.96，N 5.16％

計算値：C 61.55，H 5.90，N 5.13％（$C_{14}H_{16}NOCo$として）

分子量：271（計算値：273）

B。コバルトセン380㎎（2mM）の塩化メチレン溶液30㎖にCH_3OH 0.1㎖（～2mM）とアクリロニトリル0.15㎖（～2.5mM）とを加え，－45°で30分間酸素を通じた後，25°にもどし，1時間攪拌して，Aと同じ方法で，490㎎（90％）の1aを得た。

C. $[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+Br_3^-$ [13]，430㎎（1mM）の塩化メチレン溶液に，1㎖のアクリロニトリルと過剰のCH_3ONaを加え，25°で1時間反応させると，溶液が黄色から赤色に変化する。この反応溶液から150㎎(55％）の1aが得られた。

$(\pi-C_5H_5)[C_5H_5-C(CN)=CH_2]Co$，（1e）

コバルトセン570㎎のプロピオニトリル溶液30㎖にアクリロニトリル0.2㎖を加え，25°で1時間酸素を通じる。溶媒を溜去した後，ヘキサン30㎖に溶かし，不溶物を除いて，赤色溶液を少量に濃縮して結晶化させると0.19ｇの大きな赤色針状結晶が得られた。収率25％。Mp. 61－62°。

IR (Nujel)：$\nu C\equiv N$ 2210(w)，$\delta=CH_2$ 940 (vs) cm^{-1}

分析値：C 64.46，H 5.05，N 5.76％

計算値：C 64.74，H 5.02，N 5.81％（$C_{13}H_{12}NCo$として）

分子量：240（計算値：241）

$(\pi-C_5H_5)(C_5H_5-C\equiv C\ C_6H_5)\ Co$, (1f)

コバルトセン570mgのエーテル溶液30mlに−50°で10分間酸素を通じ，N_2置換した後5mlのフエニルアセチレンを加え25°で1.5時間攪拌する。溶媒を除いて，20mlのベンゼンに溶かし，ベンゼン溶出でアルミナクロマトを行う。溶媒を溜去すると赤色結晶が得られる。これを少量のアルコールに加温してとかし，結晶化させると，490mgの橙赤色結晶が得られる。収率56%。 Mp. 130−131°(dec)

分析値：C 74.63，H 5.14%

計算値：C 74.49，H 5.21%，($C_{18}H_{15}Co$として)

分子量：288(計算値：290)

$(\pi-C_5H_5)[C_5H_5-CH(CN)CH_2-N(C_5H_5)_2]\ Co$, (1g)

コバルトセン190mgの塩化メチレン溶液にジフエニルアミン200mg(1.2mM)と0.5mlのアクリロニトリルを加え，0°で30分間，酸素を通じると暗赤カッ色溶液になる。溶媒を除き，ベンゼン−ヘキサンで抽出し，溶媒を溜去，石油エーテルに溶かし，冷却すると，暗赤色のポプコン状結晶が100mg得られた。収率24%。Mp. 113−114°

分析値：C 73.45，H 5.69，N 7.10%

計算値：C 73.17，H 5.65，N 6.83%，($C_{25}H_{23}N_2Co$として)

分子量：410(計算値：400)

$(\pi-C_5H_5Co)(C_5H_5\cdot CH_2COCH_2\cdot C_5H_5)(\pi-C_5H_5Co)$, (2a)

コバルトセン380mgの塩化メチレン溶液30mlにアセトン1mlを加え，25°で3時間酸素を通じる。溶媒を除去しペンタン30mlで抽出し，赤色溶液を少量に濃縮すると橙赤色の結晶300mgが得られた。収率70%。この化合物は，湿気に対して，極めて不安定。アルミナクロマトで分解する。Mp. 100°(dec.)

IR (Nujol)：1685 (vs) cm^{-1} …$\nu C=O$

分析値：C 62.95，H 6.00%

計算値：C 63.61，H 5.57%，($C_{23}H_{24}OCo$ として)

(π-C_5H_5Co) [C_5H_5-CH(CN)CH(CN)-C_5H_5] (π-C_5H_5Co)，(2b)

コバルトセン380mgとコハク酸ジニトリル100mgとを塩化メチレン30mlにとかし，0°で30分酸素を通じて320mgの(2b)を得た。これは，2.4.2で得たものと赤外吸収，融点が完全に一致した。

[π-C_5H_5)$_2$Co]$^+$ [C_6H_5O]$^-$，(4a)

コバルトセン380mg(2mM)とフエノール200mg(～2mM)の塩化メチレン溶液20mlに，25°で酸素を通じると，ただちに黄色結晶が析出する。これを，ロ過し，塩化メチレンで数回洗い，減圧乾燥して330mgの結晶が得られる。収率80%。この化合物は，水，塩化メチレンに難容，MeOH，EtOHに可溶。EtOH-THFより再結晶させると，金色の針状結晶が得られる。吸湿性はほとんどない。

NMR (d_4-MeOH中)：δ 6.99 (C_6H_5)，5.50 (C_5H_5)

分析値：C 68.17，H 5.23%

計算値：C 68.09，H 5.36% ($C_{16}H_{15}OCo$ として)

6.4.2　$CH_3OCH_2CH(D)CN$の合成

1-D-重メタノール(CH_3OD：99%D) 1mlとアクリロニトリル2mlとを混ぜ，KOH 56mgを加えて，0°で30分，25°で1時間攪拌の後，蒸溜する。bp. 165°，NMRによりD含量を測定。90%D。

$\nu C-D$：1035(m)，979(s) cm^{-1}

$CH_3OCH_2CH(D)CN$との反応

コバルトセン380㎎の塩化メチレン溶液30㎖に$CH_3OCH_2CH(D)CN$（90%D）を0.2㎖加え，25°で30分間，酸素を通じることにより，赤色結晶460㎎を得た。収率84%。NMRよりα－D含量を測定した。62%α－1D，この反応の重水素効果は0.62／0.5×0.9＝1.38，赤外吸収からは，顕著な変化は認められなかった。

$CH_3OD-CH_2=CHCN$系での反応

コバルトセン380㎎の塩化メチレン溶液30㎖にCH_3OD（99%D）0.1㎖とアクリロニトリル0.15㎖とを加え，－45°で酸素を通じて得られた錯体の赤外，NMRは，完全に1dに一致し，重水素は全く入っていないことがわかった。

引 用 文 献

1) G. E. Herberich, E. Bauer, and J. Schwartzer, J. Organometal. Chem., 17, 445 (1969), and references cited therein.

2) D. A. Harbourne, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A), 8 1765 (1968).

3) M. L. H. Green, L. Pratt, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 3753 (1959).

4) E. O. Fischer, and G. E. Herberich, Chem. Ber., 94, 1517 (1961).

5) G. E. Herberich, and E. Baner, J. Organometal. Chem., 16, 301 (1969).

6) G. E. Herberich, and G. Greiss, J. Organometal. Chem., 27, 113 (1971).

7) E. O. Fischer, and G. E. Herberich, Chem. Ber., 94, 1517 (1961); E. O. Fischer, W. Fellmann, and G. E. Herberich, Chem. Ber., 95, 2254 (1962).

8) M. R. Churchill, and R. Mason, Proc. Roy. Soc., A279, 191 (1964).

9) M. R. Churchill, J. Organometal. Chem., 4, 258 (1965).

10) H. Kojima, S. Takahashi, H. Yamazaki, and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc., Japan, 43, 2272 (1970).

11) S. Takahashi, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Chem. Soc., Jap. 87, 610 (1966); G. Wilhe, H. Shott, and P. Heimbach, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 92 (1967).

12) D. J. Cram, G. Hammond, Organic Chemistry, p. 165, McGraw-Hill, New York (1959); T. F. Rutledge, Acetylenic Compounds, p. 8, Reinhold Book Corp., New York (1968).

13) A. N. Nessmeyanov, E. G. Perevalov, and S. S. Churanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 111, 362 (1956).

第7章　α－ジケトン，O－キノン類の酸素酸化

7．1　序

有機遷移金属の酸素配位錯体が数多く合成されるにおよび，これら酸素錯体の反応性ならびに酸化触媒能等に関する研究が種々，行なわれるようになって来た。化学量論的なものでは配位酸素と二酸化イオウ，一酸化窒素，二酸化窒素，二硫化炭素等との反応が知られている。[1] これらの反応は，たとえば，硫酸工業に於ける，白金触媒上で SO_2 を O_2 で SO_3 に酸化する過程のモデルとして，種々の知見を提供し得るものであろう（1式）[2]。

$$\begin{array}{l} Pt(PPh_3)_2(O_2) + SO_2 \searrow \\ Pt(PPh_3)_2(SO_2) + O_2 \nearrow \end{array} Pt(PPh_3)_2(SO_4) \qquad (1)$$

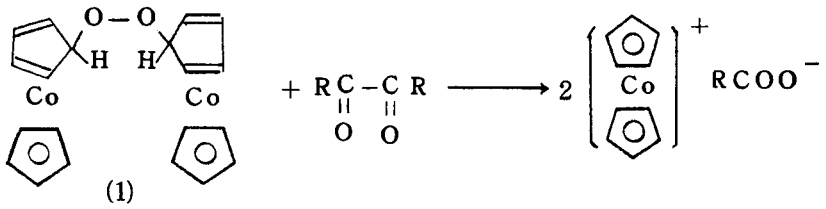
接触的酸化反応は，それほど多くは知られていない。Ni，Pd，Pt，Rh，Ru錯体を用いてのホスフィン，イソニトリル類の酸化などが代表的な例である。高橋らは，$Pt(PPh_3)_4$ や $Pd(PPh_3)_4$ が常圧酸素で PPh_3，nBu_3P，

$$\begin{array}{c} R_3P + O_2 \\ \text{or } RNC \end{array} \xrightarrow[M=Pd,Pt]{M(PPh_3)_4} \begin{array}{c} R_3P=O \\ \text{or } RNC=O \end{array} \qquad (2)$$

$C_6H_{11}NC$ をそれぞれ Ph_3PO，nBu_3PO，$C_6H_{11}NCO$ に酸化する触媒作用を示すことを見い出した（2式）。酸素錯体の酸化触媒機能に着目した最初の報告である[3]。

前章では，コバルトセンの酸素付加体(1)と活性水素化合物との反応について述べたが，本章ではこの錯体がα－ジケトン，O－キノン類の炭素－炭素結合を酸化開裂する良好な試薬となることを見い出した[4]ので，この反応（3式）について述べる。また，α－ジケトン，O－キノン類と $M(PPh_3)_2 \cdot O_2$（M＝Pd，Pt）との反応も，比較の為に検討した。さらに(1)と蓚酸エステルおよびアルデヒド類との反応でも若干の知見が得られたので，併せて

述べる。



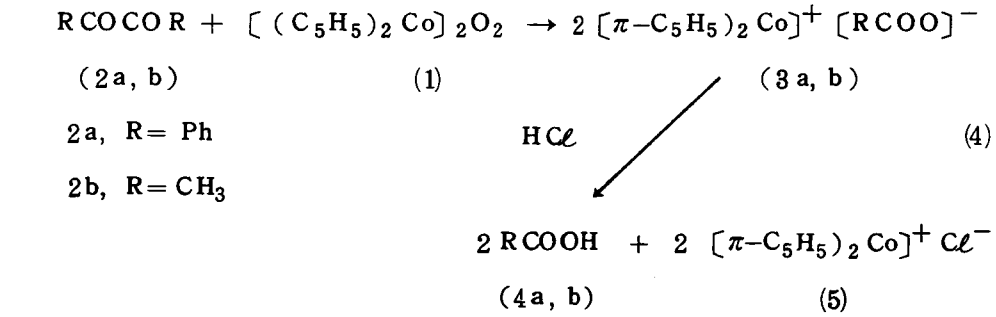
(3)

α−ジケトン，O−キノン類は，過酸化水素[5]，有機過酸[6]，CrO_3[7] などの酸化剤で比較的容易にCO−CO結合が酸化開裂し相当する酸，あるいは酸無水物を与えることが知られている。しかし，金属錯体を用いてのこれらの酸素酸化は今まで知られていなかった。そこで(1)を用いての，α−ジケトン，O−キノン類の酸素酸化を試みた。

7．2　結果と考察

7．2．1　α−ジケトン，O−キノン類の酸化

α−ジケトンは，当モルの酸素錯体(1)により窒素下，−50°で容易に酸化される。例えば(1)の塩化メチレン溶液に，当モルのPhCOCOPh（2a）を加えると，赤色溶液がただちに緑黄色に変わる。溶媒を除き，$CH_2C\ell_2$−THF混合溶媒から再結晶させると，緑黄色の結晶（3a）が得られる（4式）。



(4)

この化合物は，非常に吸湿性が高く，空気中では瞬時に，溶解するので，元素分析は行なう事が出来なかったが，1380，1550cm^{-1} に典型的なカル

ボキシレート（COO^-）の赤外吸収を示し，更に，865，1010，1110，1420 cm^{-1} にコバルトセニウムカチオン，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$ に基づく赤外吸収が有る事から，コバルトセニウムベンゾエート（3a）であることが明らかになった。この塩（3a）を塩化水素のエーテル溶液で処理すると，安息香酸（4a）とコバルトセニウムクロライド(5)がほぼ定量的な収率で，単離できた。ジアセチル（2b）との反応でも（3b）の酸処理の後，50％の収率で酢酸（4b）が得られる。収率が，ベンジル（2a）のときほど高くないのは，ジアセチルには活性水素が有るので，前章に示した様な副反応が起こるため，と考えられる。

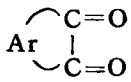
この酸化反応（4式）の特色とも言える事は，カルボキシレート塩(3)が単離できるので，適当な試薬を用いることにより，酸化反応の後，種々の酸誘導体として，単離が可能なことである。たとえば，3a に塩化安息香酸を作用させれば，無水安息香酸が得られ，ジメチル硫酸を作用させれば，安息香酸メチルが定量的な収率で得られる（5式）。

$$\underset{(3a)}{[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+[PhCOO]^-} \xrightarrow{PhCOCl} PhCO\cdot O\cdot COPh + 5 \qquad (5)$$

$$\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} PhCOOCH_3 + [(\pi-C_5H_5)_2Co]^+[CH_3SO_4]^- \qquad (6)$$

O－キノン類を酸素錯体(1)を用いて酸化すると，相当する二塩基酸が得られた（6式）。フエナンスレンキノン（7a）と当モルの(1)とを15°で反応させると緑黄色のビス－コバルトセニウムジフエネート（8a）が生成し，これを酸処理するとジフエン酸（9a；91％収率）が得られた。アセナフテンキノン（7b）の場合も同様にして，ナフタリン－1,8－ジカルボン酸（9b；80％収率）が得られた。この酸化反応は，コバルトセンと被酸化物の系に酸素

を通じても同様に進行する。

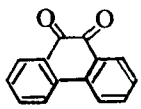


(7a, b)

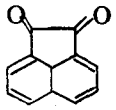
$$+\ 1 \longrightarrow [(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+_2\ [Ar(COO)_2]^{2-}$$

(8a, b)

$$\downarrow HCl \qquad (6)$$



(7a)



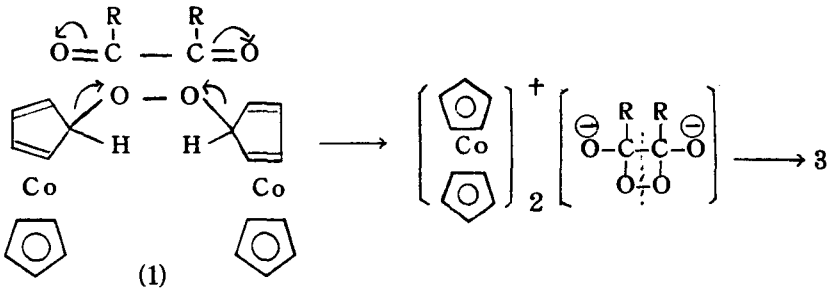
(7b)

$$Ar(COOH)_2 + 2\ [(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+\ Cl^-$$

(9a, b) (5)

これらのほかに，O－キノン類として，O－ベンゾキノン，テトラクロロ－O－ベンゾキノン，4,5－ジメトキシ－1,2－ベンゾキノン，β－ナフトキノン等とも酸素錯体(1)は容易に反応するが，複数の反応生成物を与え，それらの単離，確認は困難である。

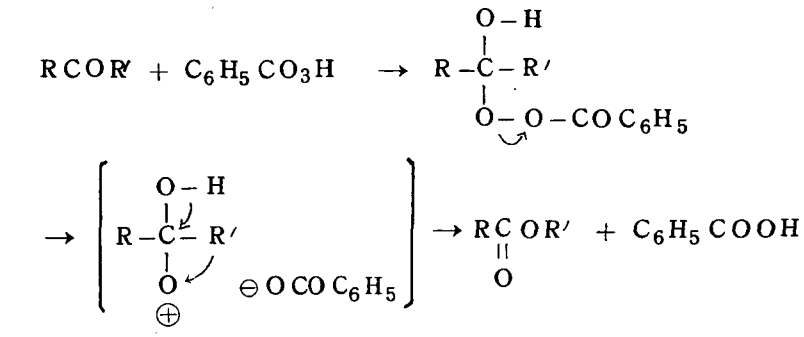
以上，α－ジケトン，O－キノン類の酸化について述べたが，次に，この酸化反応の機構について考察する。これらに関する実験的な知見は得られていないが，コバルトセンの酸素錯体(1)の反応性や，コバルトセンおよびジエン型錯体の性質等の知見から，錯体(1)の酸素が，2つのカルボニルの炭素を



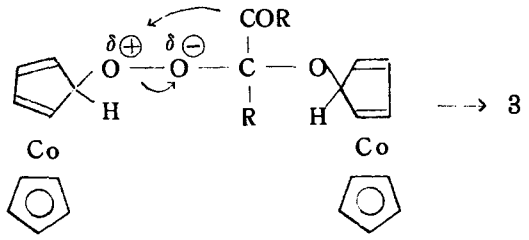
(1) (7)

攻撃し，ジオキセタン型の中間段階を経て，炭素－炭素結合の酸化開裂反応が起こるという経路である（7式）。錯体(1)はSO_2を酸化するがPPh_3を酸化しないといった事などからも明らかな様に，(1)の酸素は求核的な攻撃をし易い（5．2．4参照）。

一方，Baeyer–Villiger 反応に於いては，O－O結合の不均一開裂が中間段階として考えられている（8式）[8]。R′＝RCOとすれば，そのまま，

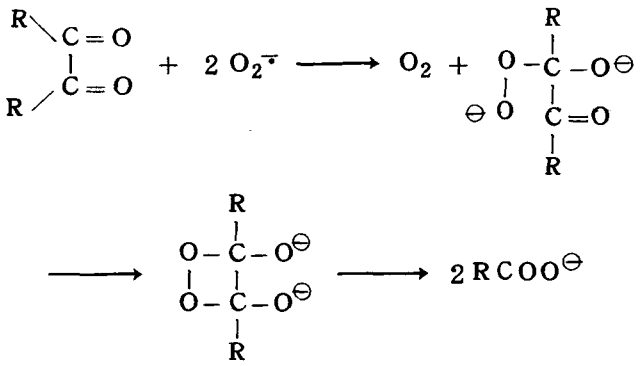


過安息香酸による，α－ジケトンの，酸無水物への酸化の機構としても，理解できる。そこで，この考え方を，α－ジケトンと(1)との反応に応用して，一つのカルボニルだけに酸素が攻撃する中間段階を考えて見ると，9式の様になるが，



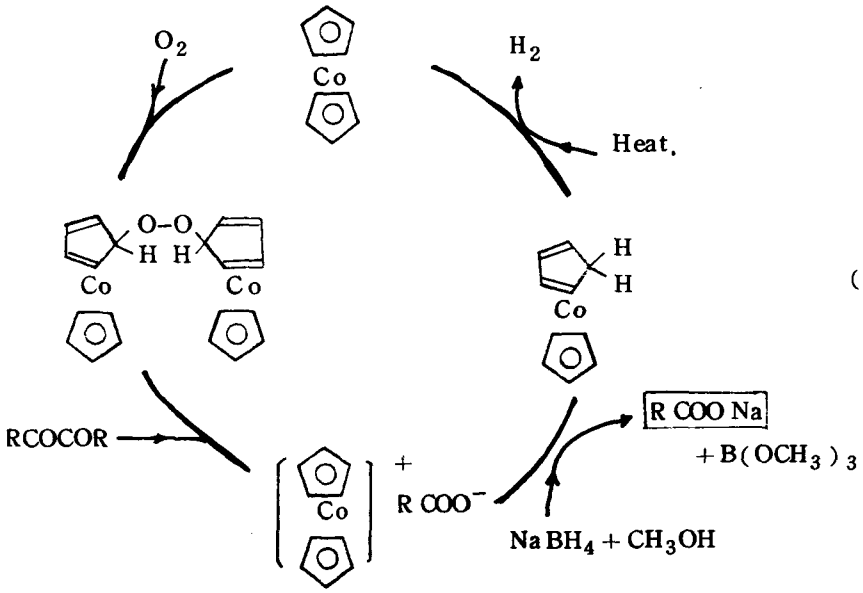
シクロペンタジエル環と酸素との結合は，C（δ＋）－O（δ－）と分極し易いので，9式の様な分極は起りえないと考えられるから，この中間段階はふさわしくない。それよりは，むしろ7式の様な反応経路の方が妥当と考えるべきであろう。

α－ジケトンあるいは，O－キノン類の酸化反応の機構についての議論はあまりなされていないようであるが，Le Berreらは，スーパーオキサイドでのα－ジケトンの酸化反応に於いてジオキセタン型の中間段階を考えている（10式）[9]。



(10)

コバルトセンの酸素錯体(1)による，α－ジケトン，O－キノン類の酸化には，被酸化物と当モルの(1)が必要であるが，コバルトセニウムカチオン，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$ を $NaBH_4$ で還元し $(\pi-C_5H_5)(C_5H_6)Co$ としたのち加熱することにより，コバルトセンに戻す事が出来る[10]ので，（11式）に示したように，コバルトセンを再度利用することができる。



(11)

$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$ の環元法としては，$LiAlH_4$ を用いて，コバルトセンに戻す方法も知られている[11]が，$LiAlH_4$ は生成したが，カルボン酸と反応

する可能性が有るのでここでは用いなかった。

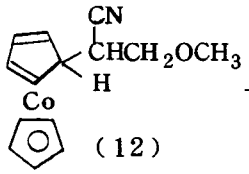
7．2．2　シユウ酸エステルの酸化

酸素錯体(1)とシユウ酸エステルとを反応させると低温でも容易に反応して，シュウ酸塩（10）が生成する。

$$1 + \mathrm{RO}\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}\mathrm{OR} \rightarrow \underset{(10)}{[(\pi\text{-}\mathrm{C_5H_5})_2\mathrm{Co}]^{+}_{2}\,[\mathrm{C_2O_4}]^{2-}} + \underset{(11,\ \mathrm{R=Ph})}{[(\pi\text{-}\mathrm{C_5H_5})_2\,\mathrm{Co}]^{+}\ \mathrm{RO}^{-}}$$

R= Ph の場合には，フエノレート（11）がシユウ酸塩の約２倍モル生成する。R=CH_3，C_2H_5 のアルコレート（11）は安定に単離することはできなかったが，反応系にアクリロニトリルを加えておくと，アクリロニトリルが挿入した生成物（12）が得られる事から，アルコレート（11）が生成していること

$$1 + \mathrm{CH_3O}\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}\mathrm{OCH_3} + \mathrm{CH_2=CHCN} \rightarrow$$

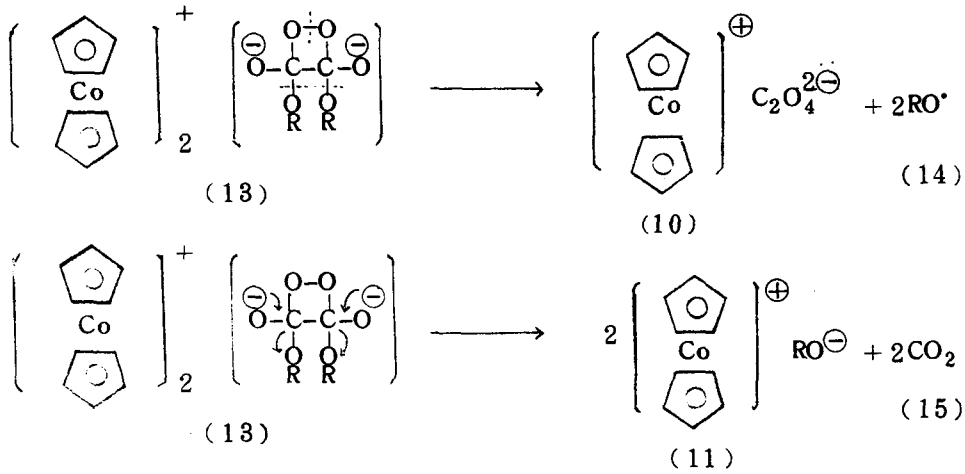


$+_{10}$（13）

（12）

を確認した（６．２．３参照）。

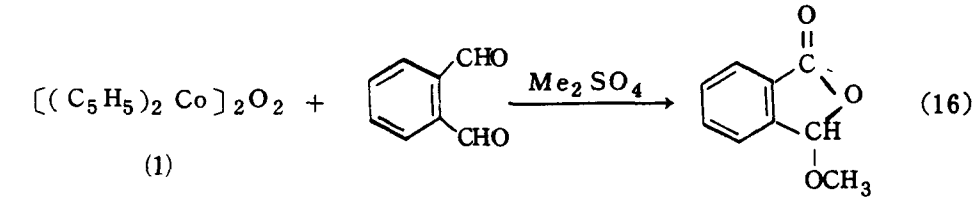
シユウ酸エステルの酸化もジケトン，あるいはキノンの酸化と同様な段階を経て進行するものと考えられる。ここでは，炭素－炭素結合の開裂は起こらずに，RO－C結合が開裂している。この開裂の仕方としてはラジカル的（14式）なものとイオン的（15式）なものとが考えられる。15式の場合でも，C_2O_4 が分解前に（11）と反応して，（10）を生成することも考えられるが，R＝Ph の場合に，反応系にフエノールのみが生成していることなどから，アルコキシラジカルと（10）が反応して，（11）を与えると見る方が妥当と



思われる。14，15式の反応が同時に起こっている可能性ものぞききれない。

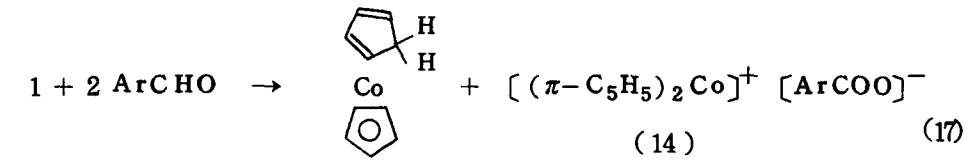
7．2．3　　アルデヒドとの反応

フタルアルデヒドとコバルトセンの酸素錯体(1)とを塩化メチレン中－30°で反応させると，橙黄色の沈殿が生じる。この反応系にジメチル硫酸を加え



ると，α－メトキシフタライドと〔$(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$ $[CH_3SO_4]^-$ が得られる。

ベンズアルデヒドとの反応では，ジエン錯体（20％）とベンゾエート（80％）とが生成する。アニスアルデヒド（Ar＝P－$CH_3O\cdot C_6H_5$）の場合も同様



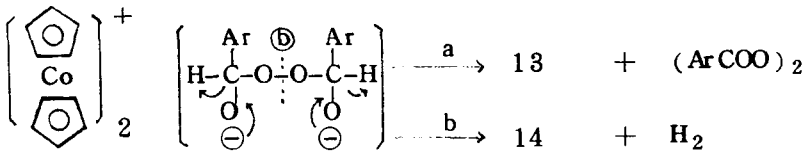
$$Ar = p\text{-}C\ell\text{-}C_6H_4,\ o\text{-}C\ell\text{-}C_6H_4,\ p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4,\ C_6H_5,\ p\text{-}CH_3OC_6H_4$$

な割合で2つの生成物が得られるが，電子吸引基の付いたベンズアルデヒド誘導体では，ベンゾエートのみが生成する。

ジエン錯体は(1)とトリメチルシランとの反応でも生成する。したがって，アルデヒドと(1)との反応に於ける経路としては，C－H結合がイオン的に開

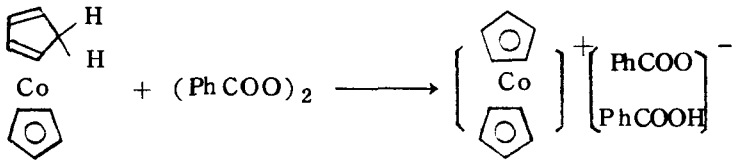
$$[(C_5H_5)_2Co]_2O_2 + (CH_3)_3SiH \longrightarrow 13 \qquad (18)$$

裂して，(13)が生成する(a)とO－O結合が，ラジカル的に開裂して(14)



(19)

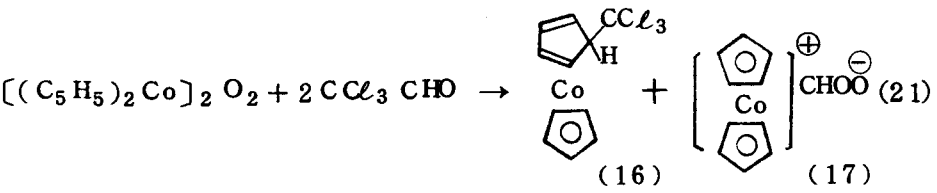
が生成する(b)の2つから成るものと考えられる。電子吸引基のついたアルデヒドの場合には，(b)の経路が優先するものと考えられる。(13)と過酸化ベンゾイルとの反応では，(14)は生成しないで(15)が得られる。



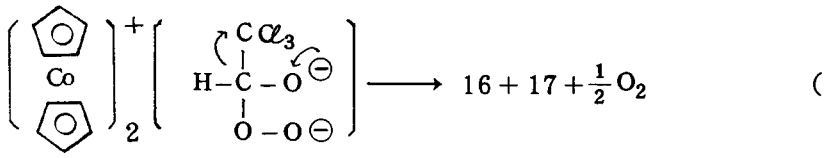
(20)

(15)

クロラールと酸素錯体(1)との反応では，トリクロルメチル基がC_5H_5－環に付加したジエン錯体(16)とホルメート(17)とが得られた。(16)と(17)との生成量がほぼ等しいことから，クロラールの場合には，ハロホルム反応と同様な機構を経て反応が進行するものと考えられる(22式)。しかしながら，(16)の収率が50％を越えていることから，19式の(a)型で$CC\ell_3$



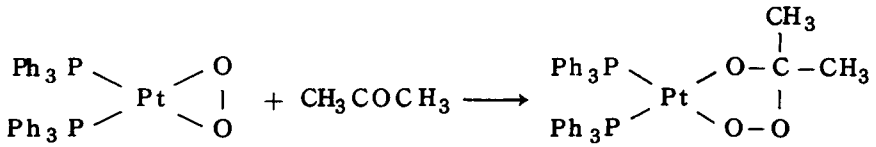
が脱ける経路も含まれるものと考えられる。酸素錯体(1)とトリクロル酢酸，



トリクロル酢酸メチルとの反応では，45%，95%の収率でジエン型錯体(16)が得られた。

7．2．4　$(Ph_3P)_2M\cdot O_2$とジケトンとの反応

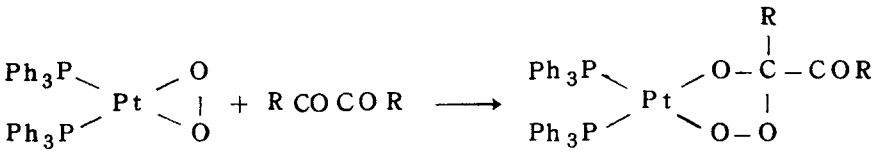
白金の酸素錯体はSO_2を酸化し[2)]，アセトンとは白金－酸素結合にカルボニルが挿入した錯体（18）を与える。[12)]　そこで$[(C_5H_5)_2Co]_2O_2$(1)と異り，一つの金属に酸素分子が配位した白金，パラジウムの酸素錯体と



（18）

α－ジケトンとの反応を比較のために検討した。

白金錯体，$(Ph_3P)_2Pt\cdot O_2$とα－ジケトンとをベンゼン中，30°で反応させると，淡黄色の$(Ph_3P)_2PtO_2\cdot$（RCOCOR）の組成からなる錯体（19）が得られた。（19）は1710 cm^{-1}附近にケトンのν C=Oを示すこと



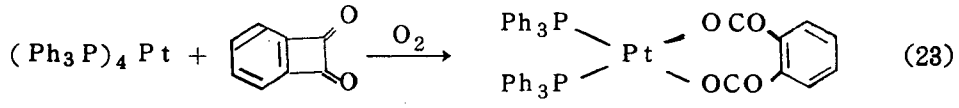
R= CH_3, Ph

(19)

や，ジアセチル付加体（R=CH_3）のNMRスペクトルが2種のメチル基の存在を示していることなどから，（19）は一つのカルボニルだけが反応した，（18）と同様な構造をもつ化合物と考えられる。

フエナンスレンキノンやシユウ酸エステルとは反応しなかった。パラジウム錯体，$(Ph_3P)_2Pd\cdot O_2$ の場合は，ベンゼン中，10°でベンジル,あるいはジアセチルを加え，しばらく攪拌の後室温（30°）に戻したが，錯体の分解が起こり，ベンジル，あるいはジアセチルは未反応のまま回収された。

この様に白金あるいはパラジウムの酸素錯体はベンジルやジアセチルをカルボキシレートに，この条件では酸化しない様である。しかしながら，最近歪みの大きい，1,2－ベンゾシクロブタジエンキノンが，酸素下で，$(Ph_3P)_4$



(23)

Pt と反応して，フタレートを与える事が報告された（23式）[13]。

7・3　実験の部

既知物質は，標品とのIR，融点の比較により確認した。

7．3．1　α－ジケトン，O－キノンの酸化

ベンジルの酸化　　コバルトセン190㎎とPhCOCOPh 210㎎とを塩化メチレン30㎖にとかし，－30°で酸素を20分間通じると，暗緑色に

変わる。この溶液から暗緑色吸湿性の〔$(\pi-C_5H_5)_2Co]^+PhCOO^-$ 610 mg（99%）が得られる。これに塩化水素を作用させると，PhCOOH（230 mg，94%）とコバルトセニウムクロライド430 mg（96%）が得られ，塩化ベンゾイル（2.0 mM）を作用させると，$(PhCO)_2O$ 440 mg（97%）とコバルトセニウムクロライド（440 mg，98%）とが得られる。また，ジメチル硫酸（2.0 mM）を作用させると$PhCOOCH_3$ 270 mg（98%）と〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕〔CH_3SO_4〕575 mg（96%）とが得られる。

〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕〔CH_3SO_4〕緑黄色結晶

Mp. 159－160°（$CHCl_3$より再結晶）

分析値：C 44.22，H 4.32%

計算値：C 44.01，H 4.36%（$C_{11}H_{13}O_4SCo$として）

ジアセチルの酸化　ベンジルの場合と同様にして，〔$(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$〔$CH_3COO]^-$が得られる（収率50%）

フエナンスレンキノンの酸化　コバルトセン190 mgとフエナンスレンキノン210 mgとを塩化メチレン30 mlにとかし，－20°で20分間酸素を通じた後，室温（15°）に戻し，1時間攪拌すると，暗赤紫色溶液が暗黄緑色に変わる。この溶液から黄緑色の〔$(\pi-C_5H_5)_2Co]_2$〔$(C_6H_4\cdot COO)_2$〕600 mg（97%）が得られる。これに，塩化水素を作用させると，ジフエン酸220 mg（91%）が得られる。

アセナフテンキノンの酸化　フエナンスレンキノンの場合と同様にして，ナフタリン－1,8－ジカルボン酸180 mg（83%）が得られる。

〔$(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$〔$PhCOO]^-$の還元　コバルトセン570 mg（3mM）とベンジル315 mg（1.5 mM）との塩化メチレン溶液30 mlに0°で30

分酸素を通じた後，$NaBH_4$ 114㎎（3mM）とメタノール5㎖とを加えて，25°で1時間攪拌すると，PhCOONa（400㎎，93%）が沈澱し，溶液は赤色になる。減圧下に溶媒を除くと，$(\pi-C_5H_5)(C_5H_6)Co$ が510㎎（90%）得られ，これを80°で昇華させると，コバルトセンが定量的収率で回収できる。

7．3．2　シユウ酸エステルの酸化

シユウ酸ジフエニルの酸化　コバルトセン760㎎（4mM）とシユウ酸ジフエニル480㎎（2mM）との塩化メチレン溶液に－40°で酸素を通じると直ちに，黄色沈澱が多量生じるが室温（25°）にもどすと，暗緑色溶液になり，沈澱物は少量になる。沈澱物は塩化メチレン不溶のコバルトセニウムフエノレート（600㎎，52%）であり（6．4．1参照）。溶液からは，吸湿性の高い $[(\pi-C_5H_5)_2Co]_2^+[C_2O_4]^{2-}$ が400㎎（45% per Co.）得られる。

シユウ酸ジメチルの酸化　コバルトセン760㎎（4mM）シユウ酸ジメチル240㎎（2mM）の塩化メチレン溶液20㎖に－50°で酸素を通じることにより，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]_2^+[C_2O_4]^{2-}$ が530㎎（55% per Co.）が得られる。この反応系にアクリロニトリルを0.5㎖加えておくと，シユウ酸塩のほかに $(\pi-C_5H_5)[C_5H_5\cdot CH(CN)CH_2OCH_3]Co$ が290㎎（28%）生成する。

7．3．3　アルデヒドとの反応

O－フタルアルデヒドとの反応　コバルトセンの酸素錯体(1) 3mMを－30°で加えると，橙色の沈澱物が生成する。この反応液に－40°でジメチル硫酸0.6㎖（6mM）を加え室温（25°）にもどすと，暗黄カッ色溶液になる。この系から $[(\pi-C_5H_5)_2Co][CH_3SO_4]$ 1.75g（97%），α－メトキシ

フタライド440mg（89%）が得られる。

α－メトキシフタライド（計算分子量＝164）はヘキサン溶媒，ドライアイス温度で再結精製し，IR，NMR，Massにより確認した。

Mp. 39－39.5°（文献値46－47°）

NMR（$CDCl_3$）：δ 3.10（OCH_3），5.67（O－CH－O）

IR ：νC＝O 1775（vs）cm^{-1}（Nujol）

Mass：M^+＝164

ベンズアルデヒドとの反応　酸素錯体(1) 2mMの塩化メチレン溶液に，N_2下－60°でベンズアルデヒド0.5ml（5mM）を加え，ゆっくり室温にもどし，30分攪拌の後，溶媒を除き，ヘキサン抽出を行なうと，赤色の（π－C_5H_5）（C_5H_6）Coが149mg（20%）得られる。残査からは，〔（π－C_5H_5）$_2$Co〕$^+$〔PhCOO〕$^-$ 990mg（80%）が得られる。

他の置換ベンズアルデヒドの場合も同様な条件で反応し，相当する，コバルトセニウムベンゾエート，と少量の（π－C_5H_5）（C_5H_6）Coが得られる。

クロラールとの反応　酸素錯体〔（C_5H_5）$_2$Co〕$_2O_2$ (1) 1.5mMの塩化メチレン溶液に，窒素下で，クロラール450mg（3mM）を－40°で加えると，直ちに黄緑溶液になる。ゆっくり，室温（25°）にもどすと，溶液は暗赤色になる。これから，（π－C_5H_5）（C_5H_5－CCl_3）Co，600mg（66%）とTHF不溶で吸湿性の高い暗緑色の固体，〔（π－C_5H_5）$_2$Co〕$^+$〔HCOO〕$^-$が210mg（30%）得られた。後者は，〔（π－C_5H_5）$_2$Co〕$^+OH^-$とギ酸との反応で得られるものと，赤外スペクトルを比較してホルメートであることを確認した。

IR（Nujol）：2720（m），1610（vs），1390（m），1350（s）cm^{-1}

また，〔（π－C_5H_5）$_2$Co〕$^+OH^-$とクロラールとの反応でも少量（13%）の（π－C_5H_5）（C_5H_5－CCl_3）Coが生成するが，トリクロル酢酸との反応では

生成しなかった。

CCl_3COOCH_3との反応　　酸素錯体(1) 1.0 mMの塩化メチレン溶液に－50°でトリクロル酢酸メチル0.5 mlを加え，30分攪拌すると，(π-C_5H_5)-(C_5H_5-CCl_3)Coが，570mg（94%）得られる。

トリクロル酢酸との反応でも，この錯体（45%）が得られる。

7．3．4　　$(Ph_3P)_2M\cdot O_2$とジケトンとの反応

$(Ph_3P)_2Pt\cdot O_2$とベンジルとの反応　　$(Ph_3P)_2Pt\cdot O_2$ 0.5 mM のベンゼン溶液30 mlにベンジル0.5 mMを加えると，直ちに淡黄溶液になる。1時間攪拌して，溶液にヘキサン30 ml加えると，淡黄色の針状結晶400mg（83%）が得られる。これをTHF－ヘキサンより再結精製した。

Mp. 115°（分解）

IR (Nujol)：νC=O　1680 (m) cm^{-1}

分析値：C 62.67，H 4.21，P 6.67%

計算値：C 62.43，H 4.19，P 6.44%（$C_{50}H_{40}O_4P_2Pt$として）

$(Ph_3P)_2Pt\cdot O_2$とジアセチルとの反応　　$(Ph_3P)_2Pt\cdot O_2$　270mg（0.35mM）の塩化メチレン溶液20 mlにジアセチル34mg（0.4mM）を加え，1時間攪拌した後，溶媒を除き，ベンゼン－ヘキサンから再結精製すると260mg（89%）の黄色結晶が得られる。

IR (Nujol)：νC=O　1715 (s)，1680 (m) cm^{-1}

NMR ($CDCl_3$)：δ 1.44 (CH_3)，2.27 (CH_3)，7.2 (C_6H_5)

引 用 文 献

1) J. S. Valentine, Chem. Rev., 73, 235 (1973), references cited therein.

2) C. D. Cook, and G. S. Janhal, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3066 (1967).

3) S. Takahashi, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Chem. Soc. Jap., 87, 610 (1966).

4) H. Kojima, S. Takahashi, and N. Hagihara, 6th Oxidation Reaction Symposium, p. 87 (1972), Tokyo; idem, Tetrahedron Letters, 1991 (1973).

5) E. B. Reid, and R. B. Fortenbaugh, J. Org. Chem., 16, 33 (1951).

6) P. Karrer, and L. Schneider, Helv. Chim. Acta., 30, 859 (1949).

7) Y. S. Zal' Kind, E. D. Venus-Danilova, and V. I. Ryahtseva, Zh. Obshch. Kim., 20, 2222 (1950).

8) A. G. Davies, Organic Peroxides, p. 153, Butterworth, London (1961); W. E. Parham, Syntheses and Reactions in Organic Chemistry, p. 110 (1970), John Wiley, New York.

9) A. Le Berre, and Y. Berguere, Compt. rend., 260, 1995 (1965); idem Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2363, 2368; 松浦輝男，化学，28, 1106 (1973).

10) M. L. H. Green, L. Pratt, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3753 (1959).

11) J. M. Birmingham, A. K. Fischer, and G. Wilkinson, Naturwissenschaften, 42, 96 (1955).

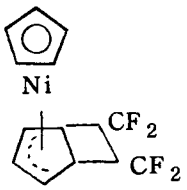
12) R. Ugo, F. Conti, R. Mason, and G. B. Robertson, Chem. Comm., 1968, 1498.

13) J. A. Evans, G. F. Everitt, R. D. W. Kemmitt, and D. R. Russell J. C. S. Chem. Comm., 1973, 158.

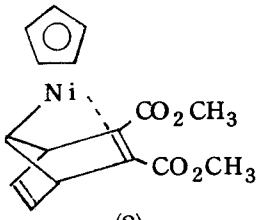
第８章　ニッケロセンを触媒としたホスフィン類の酸素酸化

８．１　序

ニッケロセンについても，種々の反応において，シクロペンタジエニル環への付加反応生成物が知られている。たとえば，ニッケロセンと四フッ化エチレンとの反応では，四フッ化エチレンが C_5H_5 環に 1. 2 －付加した化合物(1)[1]，アセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応での 1. 3 － 付加した化合物(2)[2] などが有る。



(1)

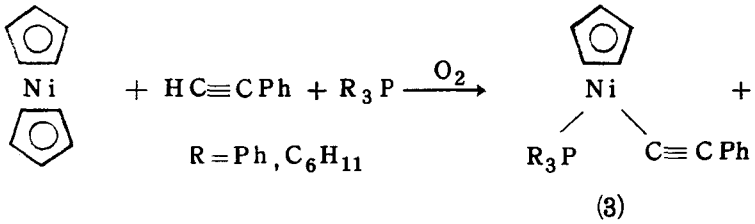


(2)

本章では，酸素下でのコバルトセンと活性水素化合物との反応（６章）に関連して，ニッケロセンの酸素下での活性水素化合物との反応を検討した。ここでも環への付加生成物を期待し，クロロホルム，アセトニトリル，フエニルアセチレン等との反応を試みたが，いずれもこの条件で，反応は認められなかった。しかしながら，ニッケロセンは，三級ホスフィンあるいはホスファイトの酸素酸化触媒となることがわかったので，種々のホスフィンの塩基性と酸化速度との関係を調べ，活性種について検討を加えた[3]。

８．２　結果と考察

ニッケロセンとフエニルアセチレンの系にトリフエニルホスフィンのような電子供与体を共存させて，酸素を通じると低収率ではあるが，既知の化合物，（$\pi-C_5H_5$）Ni（PPh_3）$C\equiv CPh$[4]（3a）が得られた。この際，Ph_3P が酸化されて，$Ph_3P=O$を与えることを見い出した。このトリフエニルホ



(1)

スフィンの酸化は，PhC≡CHの存在とは関係なく，また（3a）は活性を示さないことがわかった。そこで，さらに詳細に検討した結果，ニッケロセンは酸素で処理しても，また，Ph_3Pで処理しても何ら変化は認められなかったが，ニッケロセンとPh_3Pの混合溶液に酸素を通じると，Ph_3Pが酸化されて$Ph_3P=O$を生成することがわかった。さらに，この反応は触媒的に進行することが，明らかになった。

トリフエニルホスフィンの接触酸化反応に於ける酸素吸収速度の$(\pi-C_5H_5)_2$-Ni，Ph_3Pの濃度変化に対する依存性を検討したところ，各々に一次であることがわかった（Fig. 1, 2）。

トリフエニルホスフィン以外の三級ホスフィン類についても，同様に酸素酸化され，その酸化速度は$(p-Cl-C_6H_4)_3P < Ph_3P < (p-CH_3O-C_6H_4)_3P < Ph_2PCH_2CH_2PPh_2 < Ph_2(CH_3)P < (n-Bu)_3P$の順に増大することがわかった（Fig. 3）。トリフエニルホスファイト，$(PhO)_3P$も反応は遅いが，接触的に酸化されて，$(PhO)_3P=O$になる。

Fig. 3から明らかなように，電子供与性の大きいホスフィンがより容易に酸化される傾向が見られる。そこでこの点を詳細に検討するために，構造の類似した，$(p-X-C_6H_4)_3P$（X=Cl, H, CH_3, OCH_3）の酸素酸化を行い，$\ln a/(a-x)$と時間とのプロットで得られる直線の傾きから見かけの速度定数kをもとめ（表1），X＝Hのときの速度定数をkoとし，Brownのσ値[5]に対して$\log k/k_o$をプロットするとFig. 4に見られるように，直線関係を示した。

Fig.1. DEPENDENCE ON $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni]$

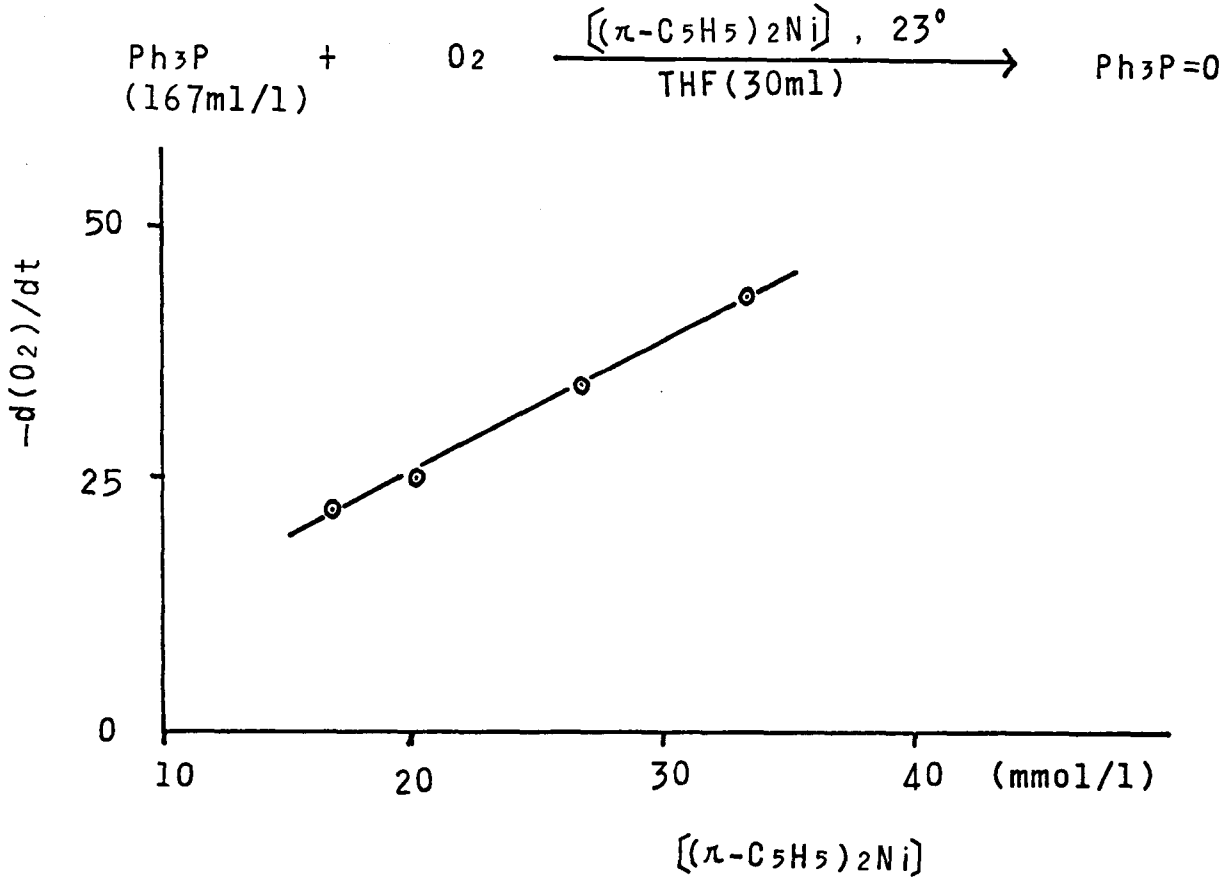


Fig.2. DEPENDENCE ON [Ph_3P]

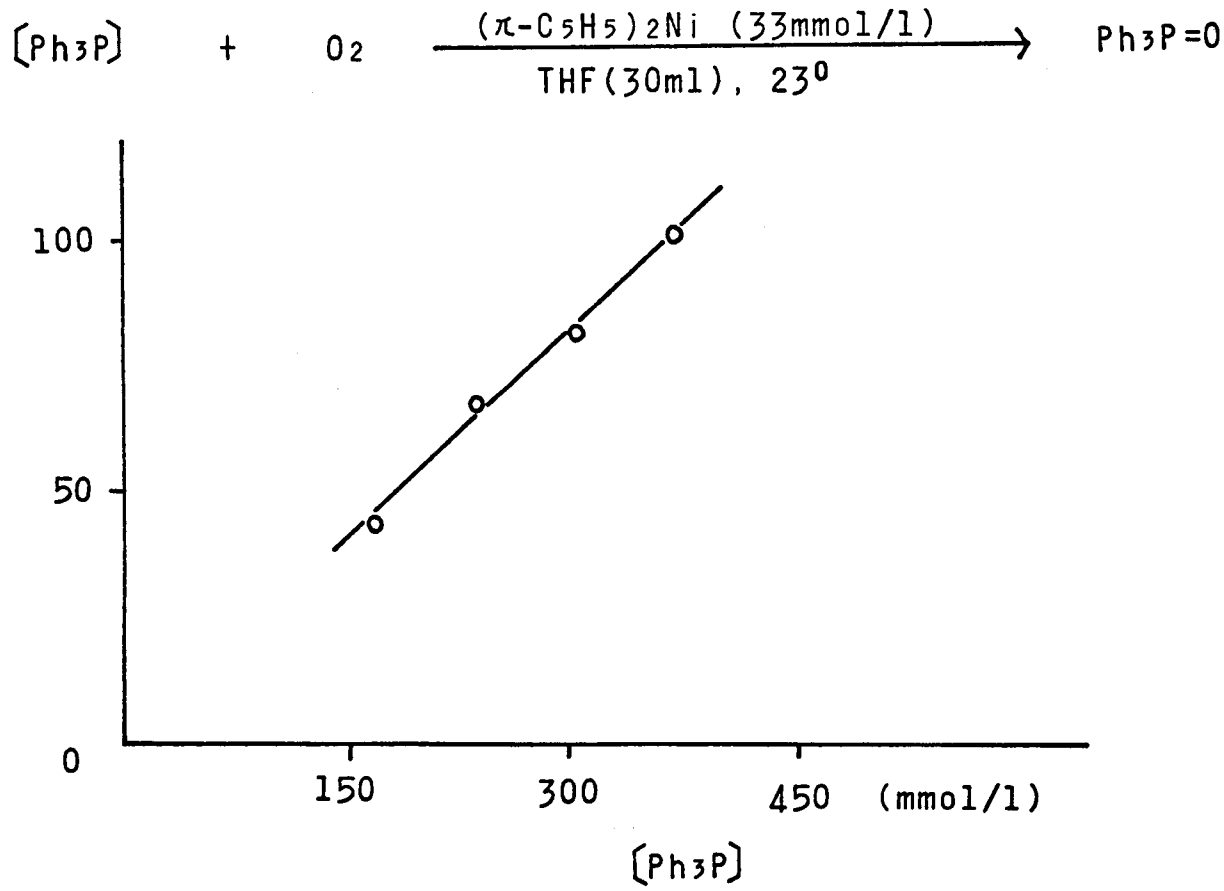


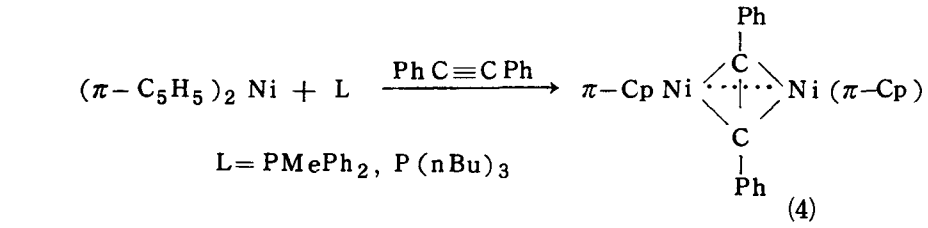
表 1.　速度定数（k）と Brown の σ 値

X	$k^* \times 10^4$	k/ko	ℓog(k/ko)	σ p
OCH_3	8.20	1.63	0.21	− 0.27
CH_3	7.12	1.42	0.15	− 0.17
H	5.03 (ko)	1.00	0.00	0.00
Cℓ	2.42	0.48	− 0.32	+ 0.23

*　sec^{-1} 単位

これは，類似の三級ホスフィンについては，ホスフィンの塩基性[6]の大きなものほど，ホスフィンオキサイドへの酸化速度が速くなるということを意味するが，この傾向は，$Pd(PPh_3)_4$ を触媒にした，ホスフィン類の酸素酸化反応に於いても定性的に観察されている[7]。

さて，以上のニッケロセンを用いたホスフィン類の酸素酸化反応に於ける活性種についてであるが，Fig. 3 でも認められるように，この反応では，誘導期間が存在し，この誘導期間，即ち活性種の生成に要する時間の長短は，用いたホスフィンの種類に依存し，一般に電子供与性の大きいホスフィンでは短かく，小さいものでは逆に長い。室温，窒素下でニッケロセンとトリフエニルホスフィンを反応させても，溶液の色の変化は見られないが，$(n\text{-}Bu)_3P$ や $Ph_2(CH_3)P$ のような電子供与性の強いホスフィンを反応させると，ニッケロセンの緑青色が徐々に緑黄色になり，この系にトランを加えると，錯



(2)

体 $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ni]_2\text{-}(PhC{\equiv}CPh)$[8], (4)が得られる（2式）。THF溶媒

Fig.3. $R_3P + O_2 \xrightarrow[\text{Benzene, } 23^0]{(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni} R_3P{=}O$

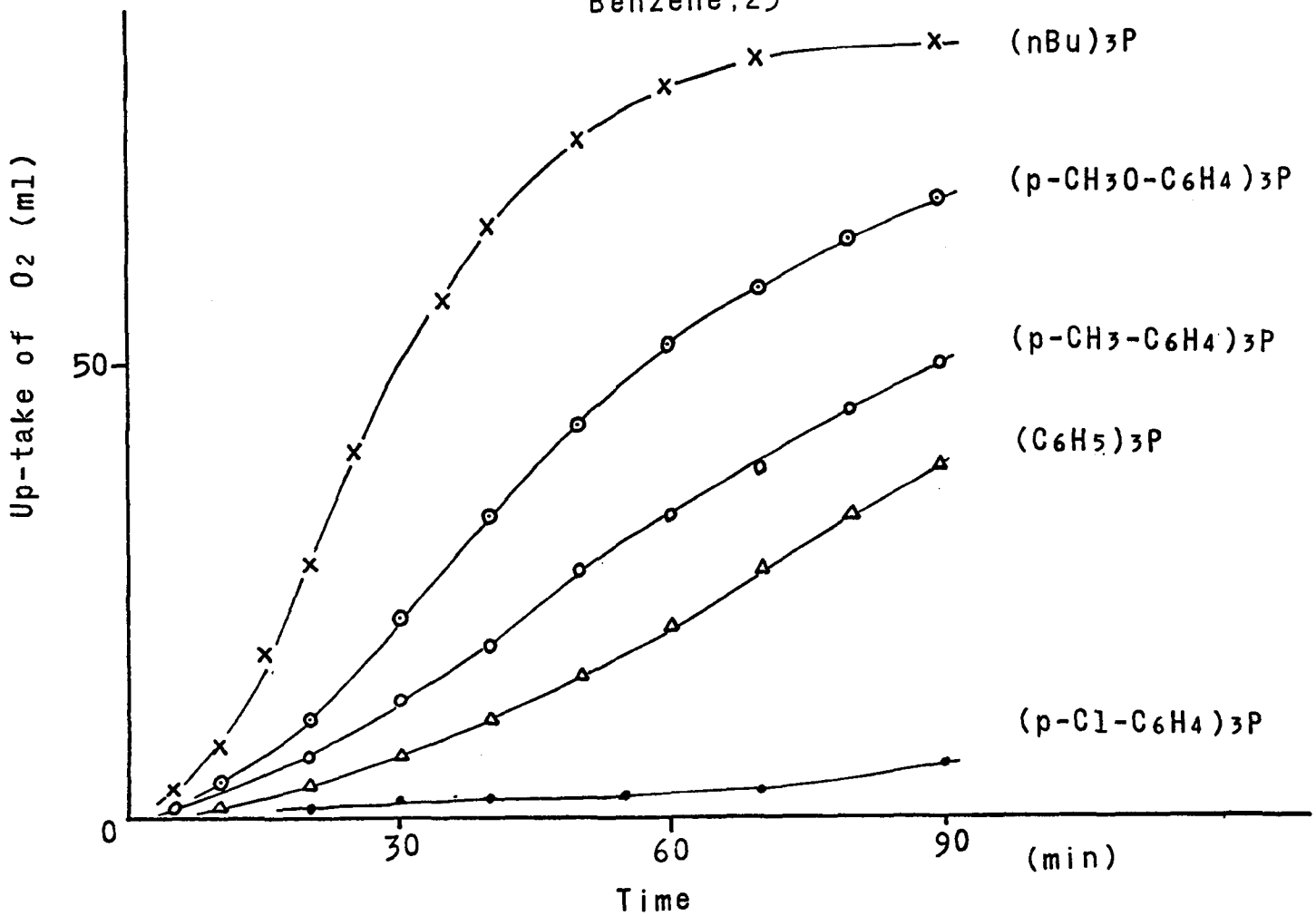
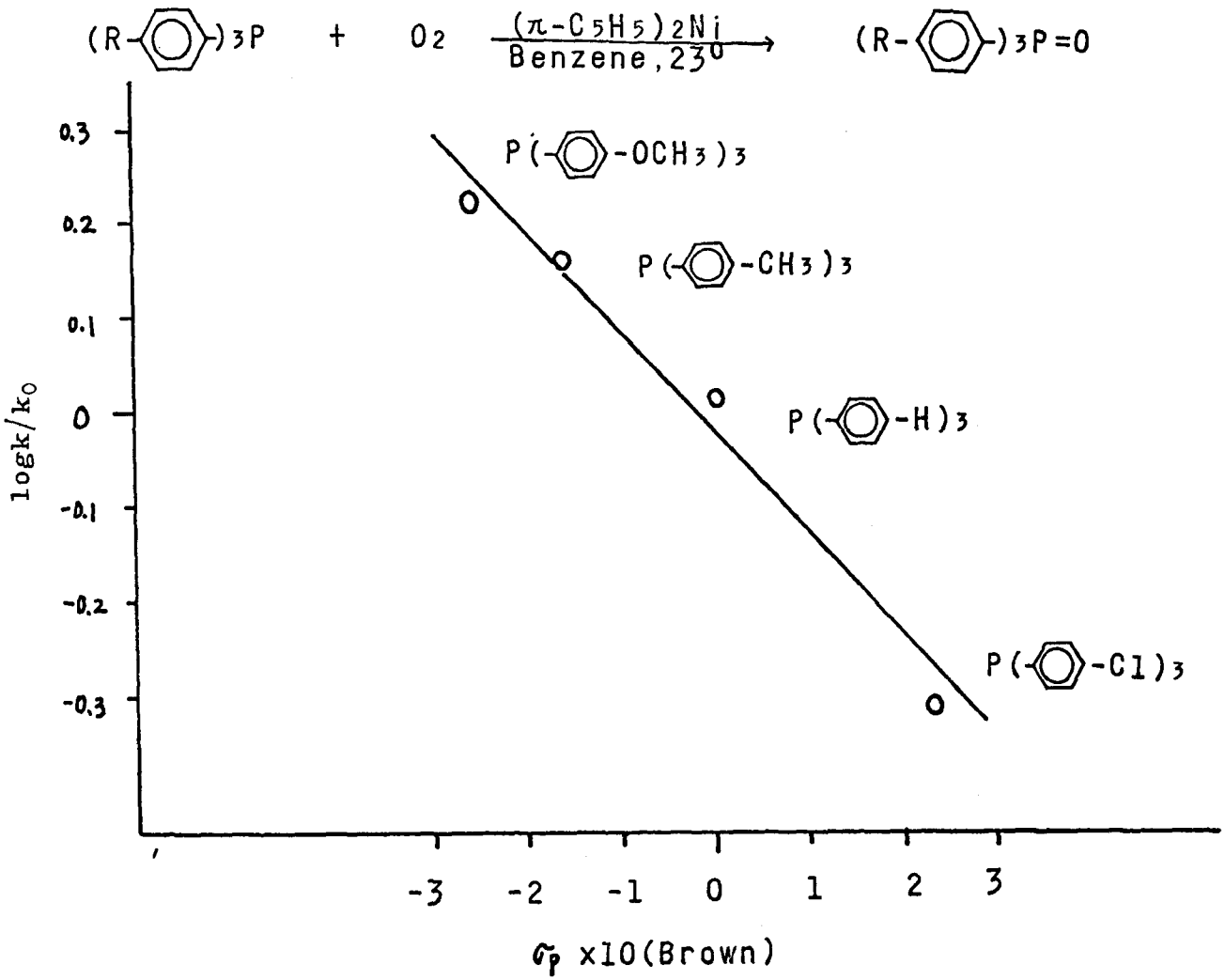
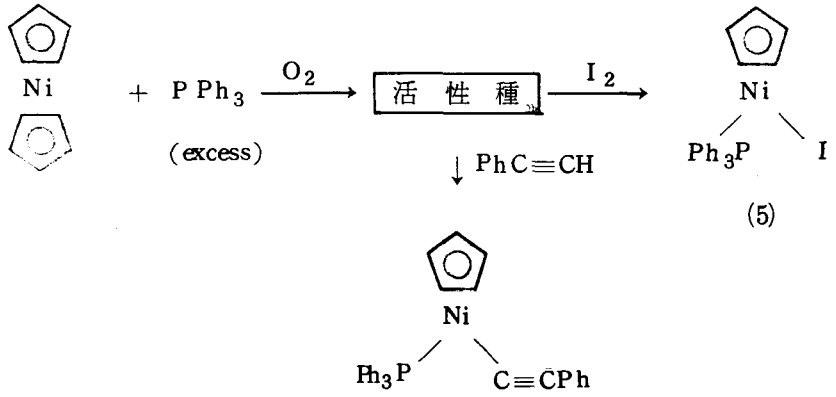


Fig.4.


(R-⬡-)3P + O2 (π-C5H5)2Ni / Benzene, 23° → (R-⬡-)3P=O
P(-⬡-OCH3)3
P(-⬡-CH3)3
P(-⬡-H)3
P(-⬡-Cl)3
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
-0.2
-0.3
logk/k0
-3
-2
-1
0
1
2
3
σp x10(Brown)

では，当モルの $(n-Bu)_3P$ を加えると，青紫溶液となることなどから，明らかにホスフィンとニッケロセンとは反応していることが認められる。

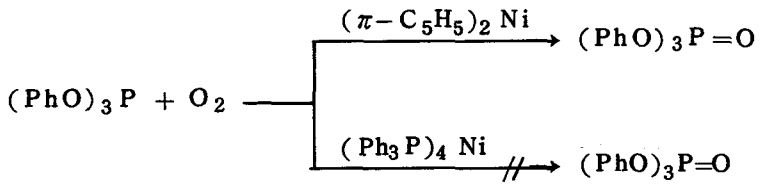
また，ニッケロセンを触媒とし，トリフエニルホスフィンの酸素酸化が充分進んだ段階で，ヨウ素を加えると $(\pi-C_5H_5)Ni(PPh_3)I$[15] が得られることなど（3式）から少なくとも，一つのシクロペンタジエニル環の脱離し



(3)

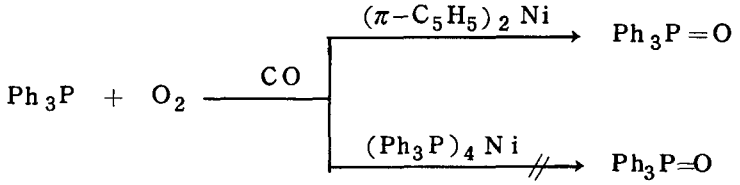
たものが活性種と考えられる。

他方，ニッケロセンは過剰の三級ホスフィン類とベンゼン還流下に反応して，$(R_3P)_4Ni$ を与えることが知られており[9]，また，この錯体は，三級ホスフィンの酸素酸化触媒となることが知られている[10]。したがって，ニッケロセンとホスフィンが反応して，少量の $(R_3P)_4Ni$ が生成し，これが活性種になっている可能性もあるので，トリフエニルホスファイト $(PhO)_3P$ の酸化と一酸化炭素下での PPh_3 の酸化を比較した結果，ニッケロセンでは変化なく反応が進行したが，$(Ph_3P)_4Ni$ では $(PhO)_3P$ の酸化は起こら



(4)

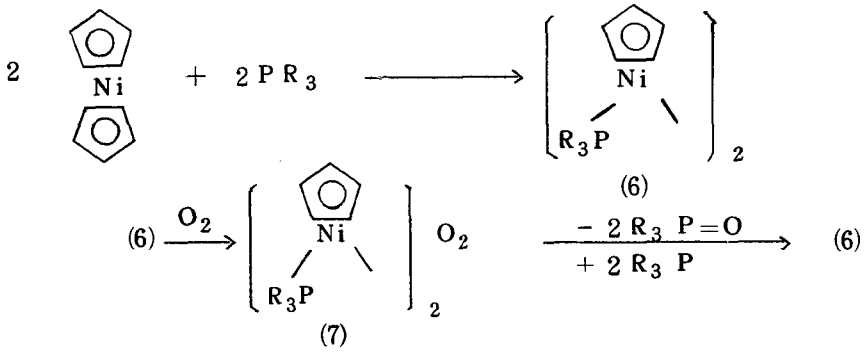
ず，ＣＯ下では反応が阻害された。これは，$(Ph_3P)_4Ni$ がCOと反応して，カルボニル錯体となり，不活性化するためと考えられる。これらのことから



(5)

ニッケロセンを触媒とした場合，二つのシクロペンタジエニル環の脱離したものが活性種になってはいないことを確認した。

以上の結果を考慮して，反応経路を検討すると次の様に表わすことが可能であろう。ここで(6)の様な化合物は，ホスフィンでは知られていないが，イ



ソニトリルについては，この構造の化合物が単離されている[11]。この(6)の Ni−Ni 結合に酸素が挿入したような中間体(7)が R_3P と反応して，$R_3P=O$ を与えるものと考えられる。

8．3　実験の部

トリフエニルホスフィン，トリフエニルホスファィト，ブチルホスフィンは市販品を用い，その他のホスフィン類は文献記載の方法[12]で合成した。$(Ph_3P)_4Ni$ は $(Ph_3P)_2Ni(C_2H_4)$[13]から合成し，ニッケロセンも文献記載の方法[14]で合成した。

8．3．1　錯体の単離

$(\pi-C_5H_5)Ni[P(C_6H_5)_3]C{\equiv}C\ C_6H_5$[4](3a)：ニッケロセン（2mM），トリフエニルホスフィン（5mM），フエニルアセチレン（2mM）のベンゼン溶液20㎖を酸素下で3時間攪拌すると，33㎖の酸素を吸収して，くさ色の溶液になる。これを少量に濃縮し，アルミナクロマトを行ない，ベンゼンでゆっくり流れる緑色バンドから80㎎（8％）の緑色結晶が得られる。このものはIR，Mpが（3a）に完全に一致した。　Mp．135°

$(\pi-C_5H_5)Ni[P(C_6H_{11})_3]C{\equiv}C\ C_6H_5$(3b)：ニッケロセン（1mM），トリシクロヘキシルホスフィン（1.5mM），トリブチルホスフィン（2mM）のTHF溶液を酸素下，25°で20分攪拌し，酸素を40㎖吸収した段階でフエニルアセチレン2㎖（1.8mM）を加え，窒素下，25°で2時間攪拌の後，溶媒を除き，少量のベンゼンに溶かして，アルミナクロマトを行ない，ベンゼンで溶出する。緑色バンドから，大きな暗緑色結晶50㎎（10％収率）を得た。Mp．171－172°（ベンゼン－ヘキサンから再結晶）

IR（Nujol）：$\nu C{\equiv}C$　2160（m），Cp　780（vs）cm^{-1}

分析値：C 73.84，H 8.74，P 5.78％

計算値：C 73.68，H 8.58，P 6.13％（$C_{31}H_{43}PNi$として）

分子量（ベンゼン溶媒）：502（計算値：505.4）

$(\pi-C_5H_5)Ni(I)P(C_6H_5)_3$(5)[15]：ニッケロセン（2mM）とトリフエニルホスフィン（5mM）のTHF溶液を酸素下，25°で45分攪拌し，酸素を60㎖吸収した段階で0°に冷やし，ヨウ素（I_2，1mM）を加え，0°で30分攪拌すると，暗緑溶液が赤紫溶液となる。この反応液から溶媒を除き，シクロヘキサン抽出を加温しながら行ない，アルミナクロマトで精製すると400㎎の赤紫色結晶が得られた。このものは，IR，Mp．が(5)と完全に一致した。　収率39％。　Mp．140－141°

8．3．2　ホスフィン類の酸素酸化

ニッケロセン（1mM）とホスフィン（5mM）のベンゼン溶液20㎖を含む容器を，ガスビュレットにつなぎ，一気圧酸素下，23℃で反応させた。

8．3．3　ニッケロセンの濃度変化

トリフエニルホスフィン濃度を167mmol／ℓとし，ニッケロセンの濃度を17～33mmol／ℓと変化させ，30㎖のＴＨＦ中23°で反応を行ない，初速度を測定した。目盛は㎖／hr．

8．3．4　トリフエニルホスフィンの濃度変化

ニッケロセンの濃度を33mmol／ℓとし，トリフエニルホスフィン濃度を167～367mmol／ℓと変化させ，30㎖ＴＨＦ中，23°で反応を行ない，初速度を測定した。目盛は㎖／hr単位として，縦軸に取った。

8．3．5　トリフエニルホスフィン誘導体，$(X-C_6H_4)_3P$の酸化

ニッケロセン（1mM）を触媒とし，ホスフィン，$(X-C_6H_4)_3P$（5mM）のベンゼン溶液20㎖を一気圧酸素下，25°で攪拌して反応させた。速度定数kは$\ln {}^{a}/_{a-x}$の時間に対するプロットで得られる直線の傾きからもとめた。これは次式に従がう。

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x} \qquad (1)$$

また，速度定数kは(2)式のようにも表わせるから，X＝Hのとき$k=k_o$，

$$k=Ae^{-E/RT} \qquad (2)$$

$E=E_o$とし，頻度定数Aは一定とみなせば(3)式のようになり，$\log {}^{k}/_{k_o}$は活性化エネルギーの差として表現される。

$$\log {}^{k}/_{k_o}=-2.303\,RT\,(E-E_o) \qquad (3)$$

引　用　文　献

1) D. W. McBride, R. L. Pruett, E. Pitcher, and F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 84, 497 (1962).

2) M. Dudeck, J. Am. Chem. Soc., 82, 502 (1960).

3) 小島，高橋，萩原，第4回酸化反応討論会，1970年（東京）

4) H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, and N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 6, 86 (1966).

5) D. H. Mc Daniel, and H. C. Brown, J. Org. Chem., 23, 420 (1958).

6) W. A. Henderson, and C. A. Streuli, J. Am. Chem. Soc., 82, 5791 (1960); C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 2953 (1970).

7) S. Takahashi, K. Sonogashira, and N. Hagihara, 日化誌 87, 610 (1966).

8) J. F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc., 1961, 577.

9) J. R. Olechowski, C. G. Mc Alister, and R. F. Clark, Inorg. Chem., 4, 246 (1965); H. Behrens, and K. Meyer, Z. Naturforsch., 21b, 489 (1966).

10) G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, Angew. Chem., 79, 62 (1967).

11) P. L. Panson, and W. H. Stubbs, Angew. Chem., 74, 466 (1962).

12) K. Sasse, "Organische Posphorverbindungen", Teil 1, 1963, Georg Thieme Verlag (Stuttgart).

13) G. Wilke, and G. Herrmann, Angew. Chem., 74, 693 (1962).

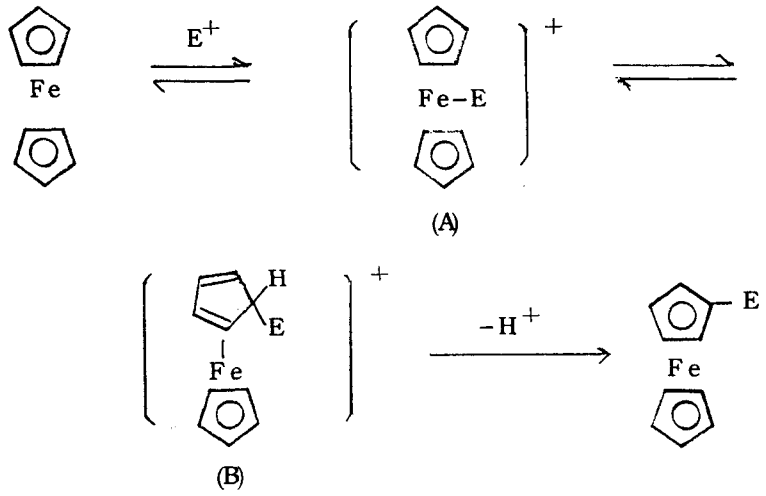
14) J. F. Cordes, Chem. Ber., 95, 3084 (1962).

15) D. W. Mc Bride, E. Dudek, and F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1964, 1752.

第９章　プロトン付加反応とendo−水素引き抜き反応

９．１　序

フエロセンは親電子置換反応に対して，非常に高い反応性を示し，たとえば，Friedel−Crafts反応において，フエロセンはベンゼンよりも３３０万倍も速くアセチル化される。この親電子置換反応の第一段階は，鉄原子を取り囲んだ三つの非結合性充塡軌道 dx_2-y_2，dxy，dz^2（１章参照）をカチオンが攻撃する機構（１式）で説明されている。

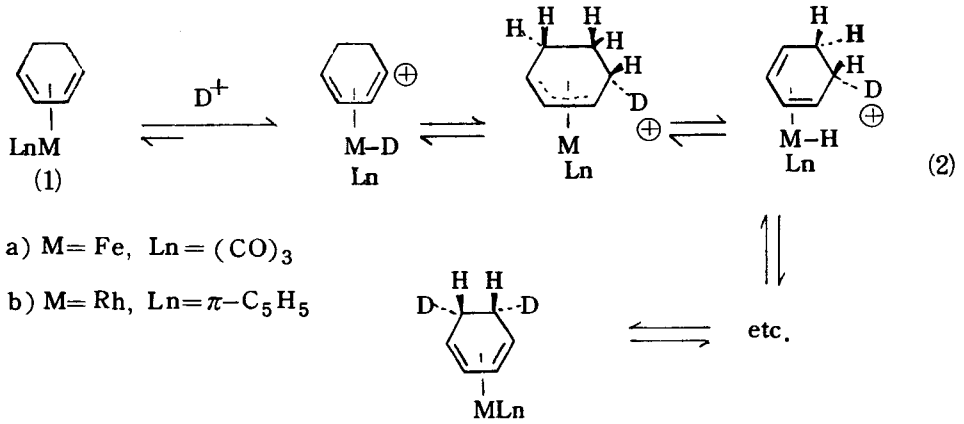


(1)

この機構は，反応系の電子スペクトルに基づくものであるが，フエロセンと塩化水素を無水塩化アルミニウムの存在下に反応させると，Fe原子にプロトンの付加した(A)型の錯体，$[(\pi-C_5H_5)_2FeH]^+ A\ell C\ell_4^-$ が実際に単離されている。[1)]

フエロセン以外の，環状ポリエンを配位子とした金属錯体へのプロトンの付加反応もいくつか研究され，立体化学的な考察が加えられている。たとえば，シクロヘキサジエン錯体，$(C_6H_8)Fe(CO)_3$ (1a)[2)]，$(C_6H_8)Rh(\pi-C_5H_5)$ (1b)[3)] を重プロトンと反応させると，シクロヘキサジエン配位子のendo−位の水素が選択的に重水素置換され，この反応は，２式のような機構

で進行することが確認されている[3)]。すなわち，重プロトンが金属に求電子付加し，これが配位子に移行して，endo－付加体を生成する。この過程は



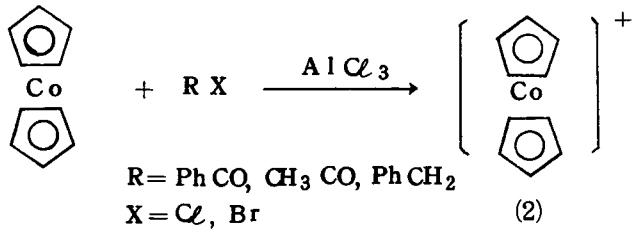
可逆的であるために，金属に近い側の endo－Hが選択的に交換されるわけである。

以上のような知見を基礎に，本章ではコバルトセンのプロトン化反応およびFriedel－Crafts反応を検討し，重プロトンを用いた反応で，exo－D付加錯体が得られたので，その生成過程等について考察した。またここでは，endo－H引き抜き反応も検討した。

9．2　結果と考察

9．2．1　プロトン付加反応

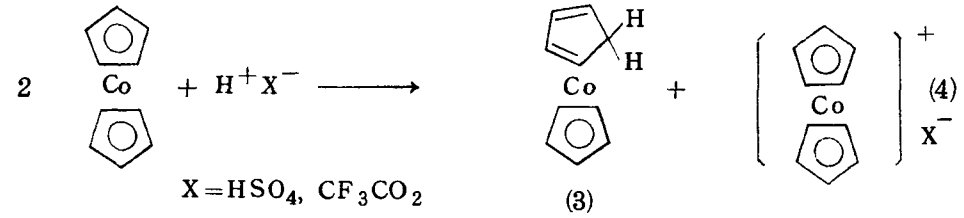
塩化アルミニウムを用いて，コバルトセンのアシル化，アルキル化を試みたが，C_5H_5環への付加生成物は得られず，コバルトセニウムカチオン (2) のみが，低温（－78°）でも生成した（3式）。無水酢酸中で，過塩素酸，



(3)

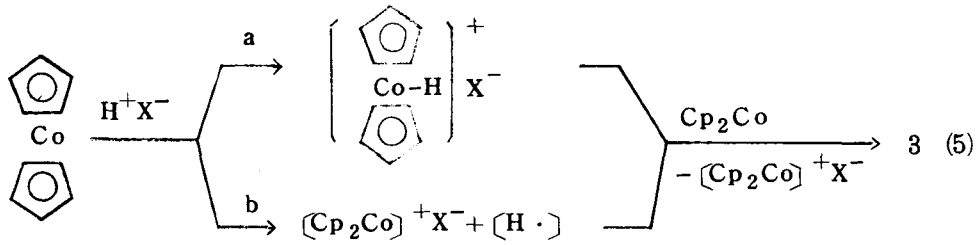
塩化アルミニウム等とも反応させたが，同様な結果であった。

硫酸，三フッ化酢酸と2倍モルのコバルトセンとの反応では，プロトン付



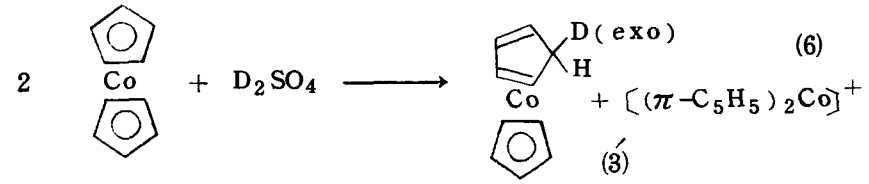
加により生成したと考えられる，ジエン錯体(3)とコバルトセニウムカチオンが生成した（4式）。

このジエン型錯体(3)の生成機構としては，5式に示したような，2つの経路が考えられる。一つには（a），フェロセンの場合（1式）と同様に，プロトン



がCo原子に付加し，それが配位子に移動の後，過剰のコバルトセンで還元されてジエン錯体(3)を生成するという過程で，この場合 endo 付加が予想される。もう一つの経路は(b)で，酸（H^+X^-）がコバルトセンで還元され，水素ラジカルを発生し，これが過剰のコバルトセンと反応してジエン錯体(3)を生成する，というものである。この場合には，exo－付加が予想される（10章参照）。

この(a)，(b)いずれかを明らかにする目的で，D_2SO_4 との反応を行ない，生成したジエン錯体（3′）の赤外吸収，NMRを検討した結果，Wilkinson ら[4]が〔$(\pi-C_5H_5)_2Co$〕$^+$ と $LiAlD_4$ との反応で合成した重水素化ジエン錯体と全く一致することが明らかになった。この化合物は，exo－位に水素



の有る化合物に特徴的な，2742cm^{-1}の吸収がなくなり，2050cm^{-1} 附近に新らたな赤外吸収を示すことから，重水素は exo－位に入っている，と考えられているものである[5]。一般に，カチオン錯体とアニオンとの反応では，exo－位に求核付加することが知られている[6]。したがって，ジエン錯体（3′）に於いて重水素は exo－位に入っていることになり，反応は(b)の機構で進行するものと結論される。

実際に，コバルトセンと過剰のトリクロル酢酸をベンゼン中で反応させると，トリクロル酢酸3分子とコバルトセン1分子の組成からなる常磁性錯体

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co + 3\,CCl_3CO_2H \rightarrow [(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+[BH^-]\cdot(BH)_2 \quad (7)$$

$$BH = CCl_3COOH \quad (4)$$

(4)が単離され，665nmにラジカルアニオンに特有な電子スペクトル吸収を示し，容易に水素ラジカルを発生して，$FeCl_3$を$FeCl_2$にベンゾキノンをヒドロキノンに還元する，ということが報告されている[7]。

また最近，メタロセンのCI（Chemical ionization）マススペクトルの研究が行なわれ，その結果によれば，コバルトセンにプロトン（8式）あ

$$(C_5H_5)_2M + CH_5^+\,(C_2H_5^+) \rightarrow (C_5H_5)_2MH^+ + CH_4\,(C_2H_4) \quad (8)$$

$$(C_5H_5)_2M + C_2H_5^+ \rightarrow (C_5H_5)_2MC_2H_5^+ \quad (9)$$

$$(C_5H_5)_2M + C_2H_5^+ \rightarrow (C_5H_5)_2M^+ + C_2H_5^{\bullet} \quad (10)$$

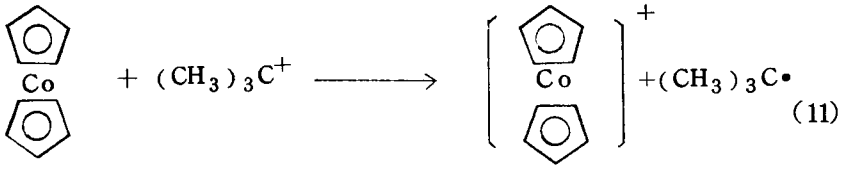
るいは，エチルカチオン（9式）の付加する割合は，他のメタロセン（M=

Fe, Ru, Os, Ni）に較べ，極めて少なく，エチルカチオンへの電子移動(10式）が起こることが示されている（表1）。これは，コバルトセンのイオン化ポテンシャル（IP＝6.2eV）がエチルラジカルのイオン化ポテンシャル（IP＝8.8eV）よりもかなり小さいために10式の反応が最も優先するものと解釈されている[8]。表2にアルキルラジカルのイオン化ポテンシャルを示

表1.　メタロセンのメタンCIマススペクトル[8]

M	イオン化生成物（%）			IP(eV)
	Cp_2M^+	Cp_2M+1	Cp_2M+29	
Fe	37	62	1.0	7.15
Ru	43	52	4.2	7.81
Os	48	47	5.0	7.59
Co	94	5.8	0.2	6.2
Ni	62	32	0.3	7.16

した[9]。この中で最もイオン化ポテンシャルの小さいt－ブチルを取り上げ，コバルトセンとt－ブチルカチオンとの電子移動反応の活性化エネルギーを試算すれば，11式のようになり，



(11)

$\Delta E = 6.2 - 7.4 = -1.2$ eV（－27.7Kcal／mol

$\Delta E = -27.7$ Kcal／mol と発熱反応であることがわかる。したがって，コバルトセンはFriedel－Crafts試薬との反応で，環への付加が起こりにくいものと考えられる。また，フエロセンではFe原子の荷電は－0.69[10]と負であるのに反して，コバルトセンではCo原子荷電は＋0.4[11]と正であるた

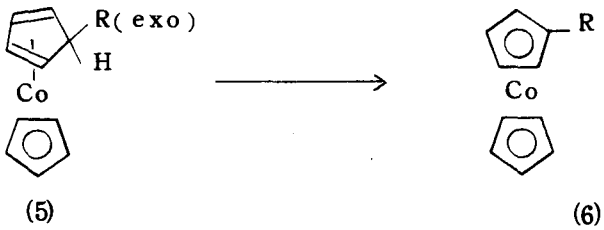
めに，カチオンはCoへの求電子的な付加がしにくく，むしろ，環の方向から近づき，外圏的な電子移動が起こるものと考えられる（10章参照）。

表 2.　アルキルラジカルのイオン化ポテンシャル[9)]

$R\cdot \longrightarrow R^{+} + e$	IP(eV)
$H\cdot \longrightarrow H^{+}$	13.595
$CH_3\cdot \longrightarrow CH_3^{+}$	9.98
$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2^{+}$	8.80
$CH_3CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_2^{+}$	8.69
$(CH_3)_2CH\cdot \longrightarrow (CH_3)_2CH^{+}$	7.90
$(CH_3)_3C\cdot \longrightarrow (CH_3)_3C^{+}$	7.43

9．2．2　endo－水素引き抜き反応

6章で述べたように，種々の置換基の入ったジエン型錯体(5)の合成が可能になった。そこで，この錯体を何らかの方法で，置換コバルトセン(6)に導びくことができれば，適当な置換基（R）を選ぶことにより，2章で述べたアク



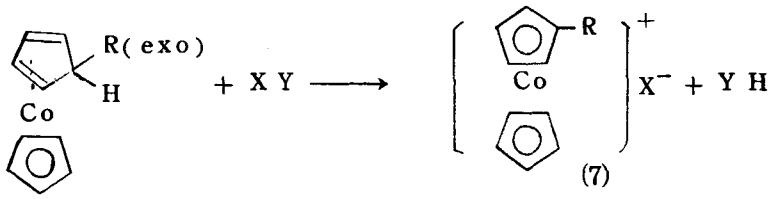
(12)

リロニトリル重合に於ける触媒の改良，あるいは，光学活性基を導入し，シアノエチレーションのような反応（13式）の触媒として，光学活性化合物の合成等も期待できる。

$$RH + CH_2{=}C(CN)R' \longrightarrow RCH_2\overset{*}{C}(CN)HR' \qquad (13)$$

ジエン錯体(5)を(6)に導びくには，endo－Hの引き抜きが必要である。前にも示したように（2．2．2項）exo－Hはかなり活性で，トリフエニルメチルカチオンの様な試薬で容易に脱水素反応が起こるが（文献2，3，6），endo－Hの引き抜きに関する報告は少なく，N－ブロムコハク酸イミドによる引き抜きが知られているにすぎない[6,12]。

著者は，過酸化ベンゾイル，t－ブチルハイポクロライドを脱endo－H化剤として用いることにより，収率良く，置換コバルトセニウムカチオン(7)を得た。ここで，カチオン錯体(7)は，7章（11式）で示した様に，$NaBH_4$ あるいはNa－アマルガムを用いれば，容易に，置換コバルトセン(6)に還元することができる。

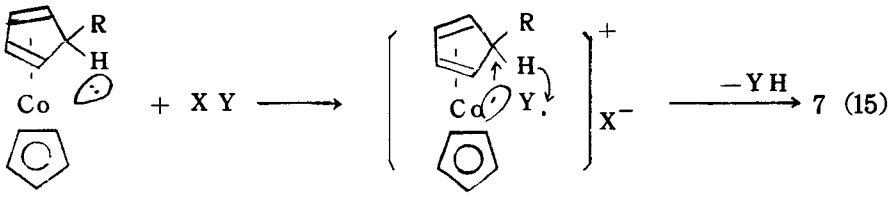


(14)

R＝Ph，n-Bu，CCl_3，H，

XY＝$(PhCO_2)_2$，tBuOCl，

この脱endo－H反応は，過酸化ベンゾイルとアミンとの反応[13]等に見られるような，エネルギーの高い非結合性充塡d軌道とXYとの相互作用を経て，進行する機構を取っているものと考えられる（15式）。



9．3　実験の部

9．3．1　プロトネーション反応

コバルトセン2.0 g（～10mM）の塩化メチレン溶液に，5mMの酸のエーテル溶液10 mlを−78°でゆっくり滴下する。滴下終了後−78°で1時間攪拌し，室温にもどし，エーテル30 mlを加えて〔$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]^+$を落とし，ロ液から溶媒を除き，少量のヘキサンに溶かして，上部にCuClをつめたシリカクロマトを行なうと，赤色バンドから，$(\pi\text{-}C_5H_5)(C_5H_6)Co$ (3) が得られる。収率30−50%（使用HXに対して）。ν C−H exo＝2742 cm^{-1}

$(\pi\text{-}C_5H_5)(C_5H_5D)Co$ (3′)：上と同様の操作で，コバルトセン2.0 g（～10mM）とD_2SO_4（99%D）0.278 ml（5mM）とから327 mg（34%）の赤色結晶が得られる。

IR (Nujol)：νC−H exo＝2742(w), νC−D＝2076, 2057 2039, 2017(s) cm^{-1}

NMR (C_6D_6)：面積比より exo−D%＝80

9．3．2　脱 endo−H反応

ジエン錯体(5) 2.0mMのベンゼン，あるいは塩化メチレン溶液20 mlに，2.0mMの過酸化ベンゾイルあるいはtBuOClを，室温あるいは，−78°で反応させると，直ちに赤色溶液が黄緑色に変わる。約2時間，反応させた後

沈澱を口別し（ベンゼン溶液のとき），充分ベンゼン洗いした後，メタノールに溶かし$NaBPh_4$ 2.0mMを加えて，生じる黄色沈澱を口取し，メタノール，エーテルで洗って減圧乾燥する。カチオン錯体(7)の収率70−90%。

$[(\pi-C_5H_5)(\pi-C_5H_4-Ph)Co]^+BPh_4^-$ ：ジエン錯体（5，R＝Ph）2.0mMと過酸化ベンゾイル2.0mMとを反応させ，$NaBPh_4$で落すと，940mg（80%収率）の黄色結晶が得られた。 Mp. 240°(dec.)

分析値：C 82.32，H 5.71%

計算値：C 82.20，H 5.86%（$C_{40}H_{34}BCo$として）

引 用 文 献

1) M. Rosenelum, J. O. Santer, and W. G. Howells, J. Am. Chem. Soc., 85, 1450 (1963).

2) T. H. Whiteside and R. W. Arhant, J. Am. Chem. Soc., 93, 5296 (1971).

3) B. F. G. Johnson, J. Lewis, and D. Yarrow, J. C. S. Chem. Comn., 1972, 235.

4) M. L. H. Green, L. Pratt, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 3753.

5) P. H. Bird and M. R. Churchill, Chem. Commun., 1967, 777.

6) I. U. Khand, P. L. Panson, and W. E. Watts, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2024.

7) D. V. Banthorpe, B. V. Charlwood, and the late A. Wassermann, J. C. S. Chem. Comm., 1972, 294.

8) D. F. Hunt, J. W. Russel, and R. L. Torian, J. Organometal, Chem., 43, 175 (1972).

9) J. K. Koch, Free Radicals, Vol. 1, p. 596 (1973), John Wiley, New York.

10) J. P. Dahl and C. J. Ballhausen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat. Fys. Medd., 33 (1961).

11) R. L. Barinskii, Zh. Strukt. Kim., 1, 200 (1960).

12) A. Efraty and P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 89, 3744 (1967).

13) A. G. Davies, Organic Peroxides, p. 135 (1961), Butter-Worths, London.

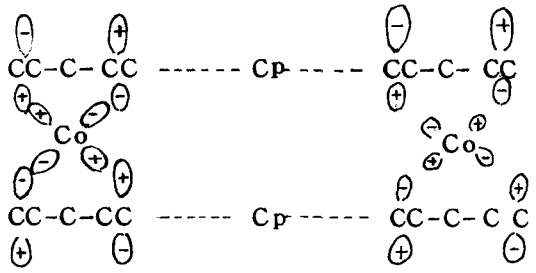
第10章　結　論

メタロセンは，発見後の歴史が，他の有機遷移金属錯体に較べ長く（M＝Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の発見は1951～1956年），また対称性が良いことなどから，理論的な研究が行なわれており，今日までに，結合あるいは電子状態等に関する知見が，かなり得られるようになった。そこで，本章ではこれらの知見に基づき，コバルトセンの総合的な反応性について，考察を加えてみた。

10．1　コバルトセン，$(\pi-C_5H_5)_2Co$ の電子状態

Rettig らは常磁性メタロセン（M＝V, Cr, Co, Ni）のNMRを測定し，そのコンタクトーシフトから不対電子は，バナドセン，クロモセンでは，面内 σ－Cp 軌道に，コバルトセン，ニッケロセンでは面外 π－Cp 軌道に局在していると結論した[1]。さらに彼らは，これらのメタロセンの分子軌道計算を行ない，コバルトセンの Cp－環の荷電は－0.57であるとの結論に達した[2]。この値は Barinskii[3] が実験的に観測した値（－0.6）とよく一致している。

コバルトセンは不対電子一個をもち，この電子は反結合性軌道 e_{1g}^{*} に入っている（1章，表1参照）。これが面上に局在する理由としては，次のようにして，定性的に理解できる。e_{1g}^{*} 軌道は，コバルトの dxz, dyz と Cp の $E_{1g}^{\pm}$ とから成るわけであるが（1章，Fig. 2）いま dxz, E_{1g}^{+} の組合せを，簡略化して，図1のように表わせば，e_{1g}^{+} では Cp と金属の対称が一致し，結合性軌道を形成するが，e_{1g}^{+*} では逆対称であるために，金属の電子雲は小さくなり，Cp では反発から面の上方に広がるものと考えられる。したがって，この軌道に電子が入るとすれば，それは Cp 面上に局在することになろう。e_{1g}^{-*} の場合も同様な結果になることは明らかである。



e_{1g}^{+}（結合性）　　e_{1g}^{+*}（反結合性）

図 1.　e_{1g}^{+}，e_{1g}^{+*} 軌道の電子雲

10．2　コバルトセニウムカチオン，$[(\pi-C_5H_5)_2Co]^+$の電子状態

NMRにおける結合定数（$J^{13}C-H$）はC−H結合の炭素軌道のS性と直線関係に有ることが知られているが，これはまた，炭素上の正電荷が増すとともに，大きな値を示すものと考えられる。[4]

Crecelyらは等電子構造を取る$\pi-Cp_2Fe$，$\pi-Cp_2Ru$，$[\pi-Cp_2Co]^+Cl^-$の$J^{13}C-H$を測定し，表1のような結果を得た。フエロセンのM．O．計算から，Shustrovichら[7]はCp環の荷電を−0.69とし，Dahlら[8]は＋0.69という結果を得ているが，$J^{13}C-H$の結果は，＋0.69を支持している。

表 1.　メタロセンの$J^{13}C-H$とCpの荷電

化合物	Cp^-	CpH	Cp_2Fe	CpRu	$[Cp_2Co]^+Cl^-$
$J^{13}C-H$	157*	170*	174.8	176.3	185.5
Cp荷電	−1	0	+0.69		+0.69<

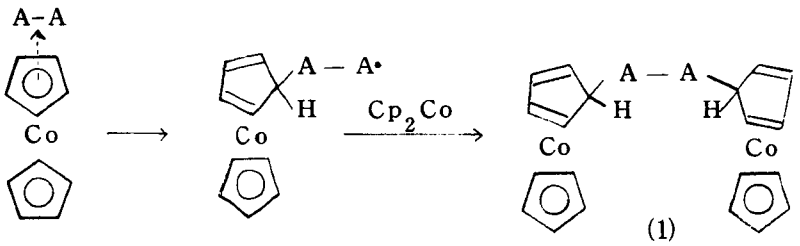
*　Spieseckeの値[6]。

$[Cp_2Co]^+$において，Cp環の荷電が正であることは，中性のコバルトセンで，大部分がCpに局在していた電子を一個取り去った，という見方を

しても定性的には理解できる。

10．3　exo－付加

コバルトセンの反結合性軌道に入った不対電子はCp面上に局在していることが10．1で明らかになった。したがって，電子親和性の大きなオレフィンや酸素，あるいは不対電子との親和力の強いラジカルの攻撃は，金属に対してではなく，面の上方から起こり，その結果，exo－付加ジエン錯体(1)が生成する（1式）。



A－A＝オレフィン，酸素

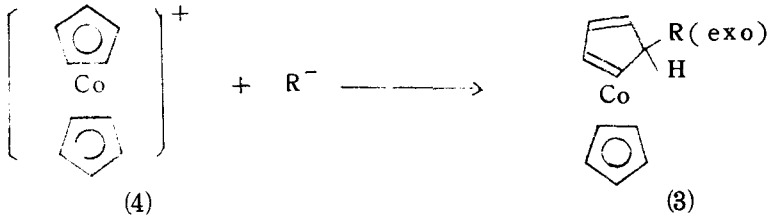
コバルトセンとハロゲン化アルキルとの反応の場合も，RXがCp_2Coに求電子的に接近し，e^*_{2g}軌道からの電子移動が起こって，ラジカルアニオン中間体(2)を経て，$[Cp_2Co]^+X^-$とラジカルの生成する機構をHerberichらは提案している[9]。ここで直接ラジカルの確認はなされていないが，この系にメチルメタアクリレートを共存させておくとポリマーが生成するのでラジカルの発生は確かなものと思われる[10]。

$$Cp_2Co + RX \longrightarrow \underset{(2)}{[Cp_2Co]^+[RX]^{\bar{\cdot}}} \xrightarrow{-[Cp_2Co]^+X^-} R\cdot \qquad (2)$$

$$R\cdot + Cp_2Co \longrightarrow \underset{(3)}{(\pi\text{-}C_5H_5)(\text{exo-}R\text{-}C_5H_5)Co}$$

以上のようにして，コバルトセンとオレフィン，酸素，ラジカル，ハロゲン化アルキルとの反応でexo−付加体が生成するということが説明できる。

次に，コバルトセニウムカチオンではCp環の正荷電は金属のそれよりも大きく，また金属のまわりは，非結合性充塡軌道（a_{1g}，e_{2g}）の電子で取り囲まれており，アニオンの付加できる空軌道がない。したがって，カチオン錯体(4)に対して，アニオンはCp面の上方から攻撃し，exo−付加ジエン

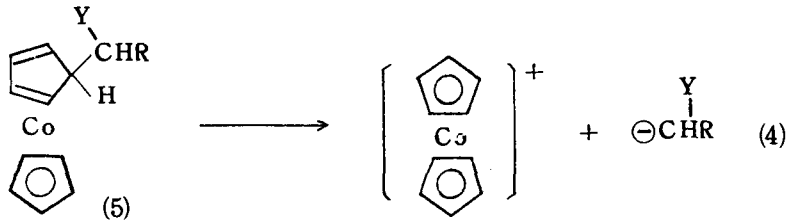


(3)

錯体の生成することは，容易に理解できよう。

10．4　exo−脱離反応

ジエン型錯体(5)のα−炭素にニトリルやカルボニルのような電子吸引基があると，容易に炭素−炭素結合の起こることを2章で示した。この現象は



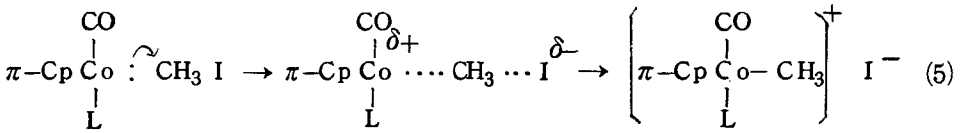
(4)

Y＝CN，COR′

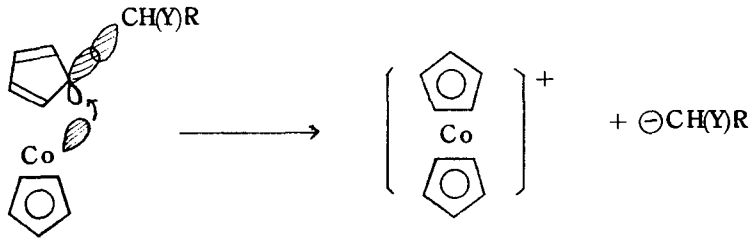
exo−Hの赤外スペクトルにおける，異常な低波数シフトとも密接な関連が有るものと考えられる。この低波数シフトの説明としてChurchillは，金属とメチレン炭素との相互作用を考え[11]，Pausonら[12]はexo−Hとπ−電子系との相互作用によるものと考えている。しかしながら，炭素−炭素結合

の容易な開裂まで，π－電子系との相互作用では，引き起こしにくいものと思われる。

ジエン錯体(5)と等電子構造にある，(π–Cp)Co(CO)Lとハロゲン化アルキルとの反応をGrahamらは詳しく検討し，その反応機構を，5式のようなSN2反応として，結論している[13]。4式の反応も，同様な機構で考えるとすれば，メチレン基は金属の充填軌道に近い位置に固定されているので，そ



の間の相互作用は容易であろうと考えられる。



したがって，この脱離反応は，α－炭素の電子親和力の大きなものほど容易に進行することが理解できる。α－位の原子が窒素，酸素となれば，反応はさらに容易なものになるであろう。

引 用 文 献

1) M. F. Rettig and R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 91, 1361 (1969).

2) M. F. Rettig and R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 91, 3432 (1969).

3) R. L. Barinsku, Zh. Struct. Kim., 1, 200 (1960).

4) N. Muller and D. E. Pritchard, J. Chem. Phys., 31, 1471 (1959); J. N. Shoolery, ibid., 31, 1427 (1959).

5) R. W. Crecely, K. M. Crecely, and J. H. Goldstein, Inorg. Chem., 8, 252 (1969).

6) H. Spiesecke and W. G. Schneider, Tetrahedron Letters, 468 (1961).

7) E. M. Shustrovich and M. E. Dyaikina, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 124, 1234 (1959).

8) J. P. Dahl and C. J. Ballhousen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd., 33, (1961).

9) G. E. Herberich and J. Schwarzer, J. Organometal, Chem., 34, C43 (1972).

10) K. Kaeriyama, Polymer, 12, 422 (1971), London.

11) P. H. Bird and M. R. Churchill, Chem. Comm., 1967, 777.

12) I. U. Khand, P. L. Pauson, and W. E. Watts, J. Chem. Soc. (C), 2024 (1969).

13) A. J. H-Davis and W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 9, 2658 (1970).

謝　　辞

本研究は，大阪大学産業科学研究所に於いて，萩原信衛教授の御指導の下に行なったものであり，終始御懇篤なる御指導御鞭撻賜わりましたことを，厚く御礼申し上げます。

また，種々の御助言と御支援を賜わりました，理化学研究所 山崎博史主任研究員，ならびに薗頭健吉助教授，城崇博士，高橋成年博士をはじめとする研究室の諸氏に感謝致します。

さらに，赤外スペクトルの議論に際し，種々の御助言を賜わりました，蛋白質研究所 宮沢辰雄教授，基礎工学部 中村晃助教授に厚く御礼申し上げます。

1974年新春