



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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1286">https://hdl.handle.net/11094/1286</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【4】

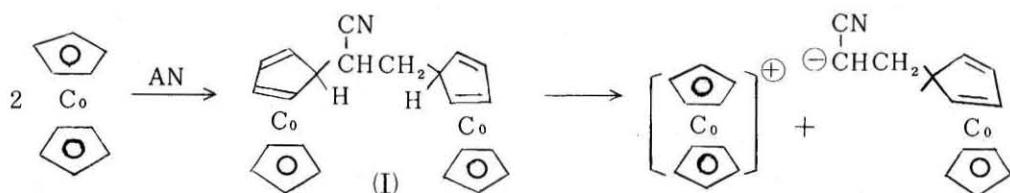
氏名・(本籍)	小島秀隆
学位の種類	理学博士
学位記番号	第3036号
学位授与の日付	昭和49年3月25日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	コバルトセンの反応性ならびに触媒作用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 萩原信衛 (副査) 教授 野桜俊一 教授 林晃一郎

論文内容の要旨

1、アクリロニトリルの重合

コバルトセンがアクリロニトリルの重合触媒能を有することを見い出した。生成ポリマーは、低分子量(600-900)で極度に枝分れしたアセトン可溶物である。

活性種として、 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2 + \text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co} \cdot (\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  (I)を単離した。この化合物は次式に示すように極性溶媒中、あるいはアルミナクロマトで容易に炭素一炭素結合の開裂を起こす。



このような錯体(I)の性質に基づいて、重合機構等を検討した。

コバルトセンを用いての重合には、DMFのような極性溶媒中で、選択性良くアクリロニトリルの分枝状ポリマーを与え、他のビニルモノマーを重合させない、等の特徴がある。

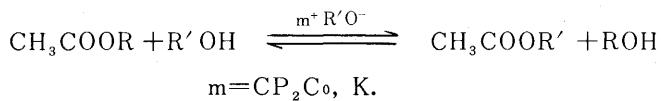
2、オレフィン、アセチレン類との反応

コバルトセンと電子親和性の大きいオレフィン、アセチレン類との反応を検討した。これらの不飽和化合物とも、アクリロニトリルの場合(I)と同様な架橋錯体を形成することが明らかになった。

3、エステル交換反応

コバルトセニウムアルコレート、 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}] \text{[OR]}$  を触媒としたエステル交換反応を、KOR

との比較で検討した。その結果、 $[(\pi-C_5H_5)_2C_6]^{+}$  では、

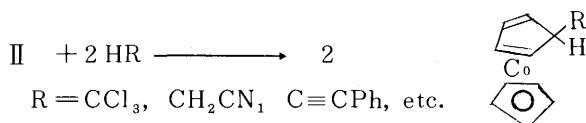


$K^+$ よりも  $R$ ,  $R'$  が大きくなるほど、使用溶媒の極性が小さくなる程、交換速度が小さくなることが明らかになった。これらの結果から  $[(\pi-C_5H_5)_2C_6]^{+}$  の場合は、 $RO$  が  $C_5H_5$  環の炭素に結合状態が存在するものと結論した。

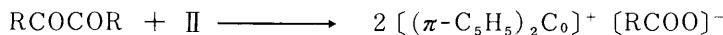
#### 4、コバルトセンの酸素付加体とその反応性

コバルトセンと酸素との反応で不安定な錯体  $[(C_5H_5)_2C_6]_2O_2$  (II) を単離した。この錯体は、今までに例のない、酸素分子が配位子に付加した構造を有することが、 $^{18}O_2$  を用いての赤外吸収、NMR 等により明らかになった。

酸素付加体(II)は、酸、塩化ベンゾイルと反応して、過酸化水素、過酸化ベンゾイルを与える。また、活性水素化合物とも低温で反応し、錯体(II)を高収率で与える。



酸素付加体(II)は、 $\alpha$ -ジケトン、 $\alpha$ -キノン類の炭素一炭素結合を低温で酸化開裂する試薬としても有効であることが明らかになった。



#### 5、コバルトセンの電子状態と反応性

電子論的な知見に基づいて、コバルトセンの総合的な反応性の解釈を試みた。

### 論文の審査結果の要旨

小島秀隆君の論文は、 $(\pi-C_5H_5)_2M$  で示されるメタロセンの中からコバルトセン  $(\pi-C_5H_5)_2C_6$  を選び、その重合触媒としての機能を明らかにしようという目的で行なわれたものである。

まずコバルトセンを触媒に用いると、アクリルニトリルが低重合度分岐構造のポリマーを与えることを見出した。この場合の触媒機構を解明するために、コバルトセンとアクリルニトリルから生成する錯体を単離し、その構造は 2 分子のコバルトセンのシクロペンタジエニル環にアクリルニトリルが結合していること、この環と  $-CH(CN)R$  基との結合が分極していて反応性に富み、ここが活性点になって重合反応が進むことを明らかにし、更に低重合度分岐構造のポリマーを与える点についても知見を得た。

上記の重合反応は酸素の共存によって阻害されるが、これはコバルトセンがまず酸素を付加した錯

体[ I ]、 $[(C_5H_5)_2Co]_2O_2$ 、に変化し、これにアクリルニトリルが作用すると触媒不活性な錯体に変化するためであることを明らかにした。更に前記酸素錯体[ I ]は2分子のコバルトセンの環をペルオキシドで架橋した新しい型の錯体であることを見出した。

更に、活性水素をもつ種々の有機化合物 (RH) と錯体[ I ]との反応で好収率に  $(\pi-C_5H_5)Co(C_5H_5-R)$  が生成することが見出され、また錯体[ I ]は  $\alpha$ 、 $\beta$ -ジケトンやオルトキノン類を低温度、好収率にカルボン酸に酸化開裂させる試薬としても用いられることを明らかにした。

上記の小島君の論文は、コバルトセンの重合触媒機能や反応性について多くの知見を明らかにしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める