

Title	CYCLOPENTADIENYL COMPLEXES OF GROUP IV ELEMENTS AND THEIR CATALYTIC APPLICATIONS
Author(s)	穂田, 宗隆
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/1341
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【1】

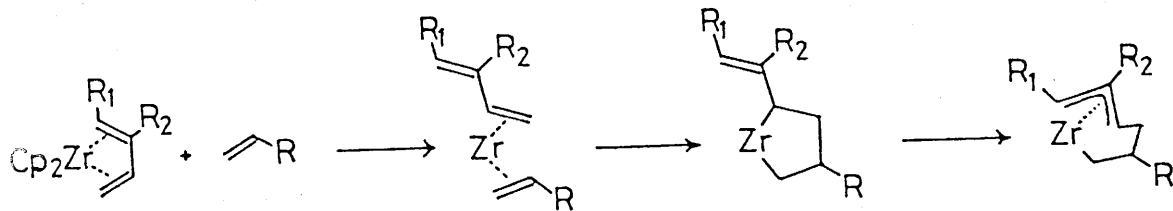
氏名・(本籍)	あき 種 田 宗 隆
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 3 6 3 号
学位授与の日付	昭 和 59 年 3 月 24 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 高 分 子 学 専 攻 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文題目	4 族 元 素 の シ ク ロ ペ ン タ ジ エ ニ ル 化 合 物 と そ の 触 媒 作 用 へ の 応 用
論文審査委員	(主査) 教 授 中 村 晃 (副査) 教 授 野 桜 俊 一 教 授 高 橋 成 年

論 文 内 容 の 要 旨

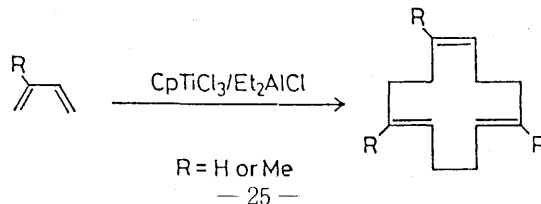
Ziegler-Natta 重合の反応機構に関しては従来様々なアプローチが試みられてきたが、満足すべき説明は未だ与えられていない。本研究では、特にジエンの重合に関連してZr-ジエン錯体に着目しその反応性を詳細に調べた。

第1部 メタラサイクルを経るジエンのオリゴメリゼーション

Zr-ジエン錯体は中間にビス(オレフィン)錯体及びメタラサイクルを経てアルケン及びアルキン等の不飽和基質と反応しカップリング生成物を高収率で与えるが、種々のメチル置換ジエン錯体について研究した結果、立体障害の小さい上記中間体を生成しうるもののみが効率よく反応することが明らかとなった。この傾向はシクロペンタジエニル(Cp)誘導体を一成分とするZiegler-Natta 類縁触媒



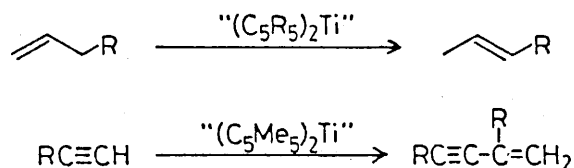
系(CpTiCl₃/Et₂AlCl)によるジエンの環状三量化における基質上の置換効果とよく一致しており、



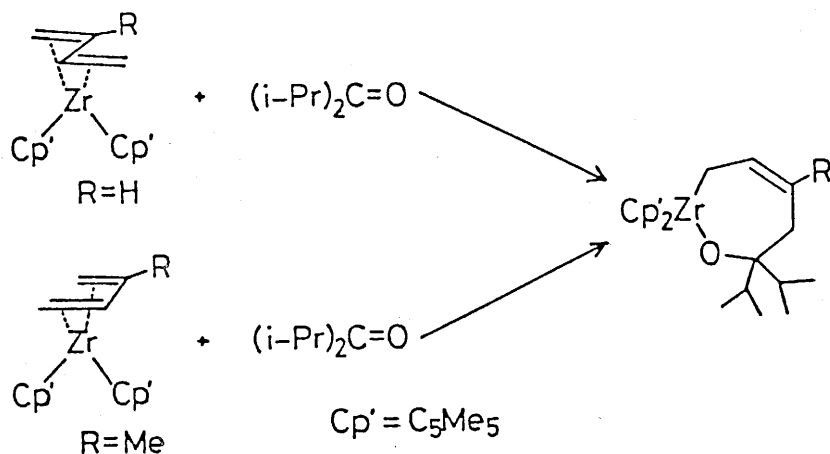
同様な低原子価チタン種の酸化的環化を経る機構を提唱した。

第2部 チタン触媒によるアルケン及びアルキンの変換反応

低原子価チタン種は水素移動反応の優れた触媒となることは知られているが、その選択性は低い。我々は上記の研究で得た触媒設計の手法を応用し、適当な Cp 誘導体を導入することによってこれらの難点を解決した結果、1-アルケンの (E)-2-アルケンへの立体特異的異性化及び1-アルキンの直線的二量化を達成することができた。



第3部 Zr-ジエン錯体と親電子剤との反応 Zr-ジエン錯体はメタラサイクルと平衡にあり、この形でカルボニル化合物のような極性基質とも反応する。我々は二種の異なった配位様式をもつジエン錯体とケトンとの反応生成物の X 線結晶構造解析を行なうことにより、その反応機構が不飽和炭化水素 (第1部) と異なって直接挿入反応による環拡大を経ることを明らかにした。



論文の審査結果の要旨

IV族元素チタン、ジルコニウムの低原子価錯体の内、塩化物イオンを配位子とするものには、著しい触媒作用を示す場合がある。工業的に広く用いられているチーグラ-ナッタ触媒は、その一例であるが、触媒活性の理学的説明は、多くの試みにもかかわらず依然として進んでいない。

本論文は配位子をシクロペンタジエニル基として、極めて反応性の高い各種の有機金属錯体を主とし

てジルコニウムについて新たに合成し、それらの触媒作用を調べたものである。その結果、従来推測の域を出なかったこの型の触媒について、確実な根拠の上に触媒サイクルの説明と反応での選択性の予想に成功している。

本研究によって、シクロペンタジエニル配位子がチタンやジルコニウムに結合した場合、それら有機金属錯体の反応性に及ぼす影響がかなり定量的に推定出来るようになり、これら金属の低原子価状態の化学全般について貴重な知見が加えられた。また新しい触媒作用として、ジエン類の選択的オリゴメリゼーション、末端アセチレンの二量化や、オレフィン類の高選択的異性化が見出された。従って、本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。