



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | 遷移金属ジエン錯化合物に関する研究  |
| Author(s)    | 中村, 晃  |
| Citation     | 大阪大学, 1962, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/28373">https://hdl.handle.net/11094/28373</a>  |
| rights       |  |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【18】

|           |                                  |
|-----------|----------------------------------|
| 氏 名・(本籍)  | 中 村 晃<br>なか むら あきら               |
| 学 位 の 種 類 | 理 学 博 士                          |
| 学 位 記 番 号 | 第 274 号                          |
| 学位授与の日付   | 昭 和 37 年 3 月 26 日                |
| 学位授与の要件   | 理学研究科 有機化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当     |
| 学位論文題目    | 遷移金属ジエン錯化合物に関する研究<br>(主 査) (副 査) |
| 論文審査委員    | 教 授 萩原 信衛 教 授 中川 正澄 教 授 村橋 俊介    |

論 文 内 容 の 要 旨

アセチレンの環化重合, 特にシクロオクタテトラエンの生成機構と調べるのに重要であると思われた中間体としてシクロオクタテトラエンまたはシクロブタジエン金属錯化合物の合成を試みた。その結果,  $C_8H_8Fe(CO)_3$ ,  $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ ,  $C_8H_8Co(C_5H_5)$  の型のシクロオクタテトラエン錯体が新しく合成され, 安定であることがわかった。これらの化合物はジエン錯化合物の一種であり1,5-シクロオクタジエン, 1,3,5-シクロオクタトリエン, フェニルシクロオクタテトラエンを用いても同じ型の化合物が合成出来た。これらのシクロオクタテトラエン錯体とジフェニルアセチレンの反応によって,  $Ph_4C_4Fe(CO)_3$ ,  $Ph_4C_4CO(C_5H_5)$  の型のシクロブタジエン錯体が合成された。

$Ph_4C_4Co(C_5H_5)$  は新しい型の化合物であり, その安定性はフェロセンに匹敵する。これらのシクロオクタテトラエンおよびシクロブタジエン錯体は $\pi$ -錯体であって一般に安定であり, アセチレンの環化重合の中間体とは考えにくい。それで遷移金属とシグマ結合を持つある型の有機金属化合物が中間体であろうと考えた。そのような点から遷移金属アルキル類とアセチレン類の反応を行ない, 種々の興味ある環化が起る事を見出した。これらの実験事実から, アセチレン類の環化反応を統一的に説明する機構を提出した。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

中村君の論文は「遷移金属ジエン錯化合物に関する研究」であって, アセチレンやジエンが環化する場合の触媒作用を解明する目的で反応中間体と考えられるいろいろの遷移金属ジエン錯体の合成, 構造, 反応性を研究したものである。

まづシクロオクタテトラエン (COT) と  $Fe(CO)_5$  あるいは  $(\pi-C_5H_5)Co(CO)_2$  との反応で  $(COT)Fe(CO)_3$ ,  $(COT)Fe_2(CO)_6$ ,  $(\pi-C_5H_5)Co(COT)$  などを初めて合成し, これらの錯体における CTO と

金属との結合について多くの知見を得た。またこれに関連して他の不飽和八員環と鉄カルボニルの錯体の構造をも明らかにした。

次に  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{COT})$  あるいは  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)$  とトラン  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  との反応で二つの錯体  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$ ,  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PhCH}=\text{CPh}-\text{PhC}=\text{CHPh})$  を得、前者ではトラン 2 分子がシクロブタジエン環として Co に配位し、後者では鎖状ブタジエンとして配位していることを明らかにした。

さらに金属カルボニルに結合したアルキル基の反応性を調べるためにいろいろのアルキル金属カルボニルとトランとの反応を行なって多くの新しい生成物を得たが、中でも興味あるのは金属に結合したメチル基やエチル基がトラン 2 分子と反応してシクロペンタジエン環やベンゼン環を生成する反応などを見出したことである。

アセチレンの環化反応についてはしばしば仮想のシクロブタジエン金属錯体が中間体と考えられているが、中村君は実際にシクロブタジエン錯体を合成し、その生成条件や反応性などから新しい環化機構を提案している。

以上要するに、中村君の研究は、いろいろの遷移金属ジエン錯体の合成、構造、反応性を明らかにし、さらに金属カルボニルに結合したアルキル基の興味ある反応性を見出すとともにアセチレン類の環化反応について多くの知見を加えたものである。

よってこの論文は理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。