

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 有機コバルト $\pi$ 錯化合物の研究  |
| Author(s)    | 田中, 賢治郎   |
| Citation     | 大阪大学, 1965, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/28974">https://hdl.handle.net/11094/28974</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

|         |                                    |
|---------|------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 田 中 賢 治 郎<br>た なか けん じ ろう          |
| 学位の種類   | 理 学 博 士                            |
| 学位記番号   | 第 7 8 8 号                          |
| 学位授与の日付 | 昭 和 40 年 9 月 21 日                  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 2 項該当                   |
| 学位論文題目  | 有機コバルト $\pi$ 錯化合物の研究               |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 湯川 泰秀                   |
|         | (副査)<br>教授 村橋 俊介 教授 萩原 信衛 教授 中川 正澄 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本報告の第一部においては、コバルトの無機または有機塩類とアリル系グリニヤ試薬との反応によって、コバルト金属にアリル基のみを配位した Tris- $\pi$ -allyl cobalt (I) および Bis- $\pi$ -methallyl cobalt (II) の合成についてのべ、それらの構造決定法、諸性質および反応性について詳細に研究をおこなった。

たとえば、(I)は熱的にはきわめて不安定な錯体であり、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下では安定に存在するが、室温ではジアリルを放出してすみやかに分解する。低温で水素と反応させると、定量的にプロパンが生成することが見出された。またブタジエンとは室温以下で反応し、鎖状二量体である 3-methylheptatriene (1, 4, 6) trans, を選択的に生成することが証明された。

また(I)は3モルの一酸化炭素を吸収して、 $\pi$ -allylcobalt-tricarbonyl を生成し、トリフェニルホスフィンとは種々の附加錯化合物を形成することがわかった。またハロゲン化水素あるいはハロゲンを附加することによって、 $\pi$ -allyl 系コバルトハロゲン化物(III)を得ることがわかった。

同様に(II)についても水素化反応によって、イソブタンが見出され、一酸化炭素との反応で、 $\pi$ -methallylcobalt-tricarbonyl が生成し、ブタジエンは鎖状二量化して、(I)の場合と同様に、3-methylheptatriene (1, 4, 6) trans, が得られることがたしかめられた。 $\pi$ -allyl 系コバルトハロゲン化物(III)のうち、特に Bis- $\pi$ -allyl-cobalt monochloride はブタジエンとの反応によって主として鎖状二量体を与えるのに反し、Bis- $\pi$ -allyl-cobalt monoiodide はブタジエンを室温で重合し、主として1, 4-シスポリブタジエンを与えるという興味ある結果が見出された。さらに Bis- $\pi$ -allylcobalt iodide について、種々の、トリフェニルホスフィン附加錯体が誘導された。

第二部においては Bis-cycloocta-diene cobalt (IV) の合成についてのべ、その構造決定法を記述した。すなわち、コバルト(III)アセチルアセトネートをシクロオクタジエン (1, 5) の存在下で有機

アルミニウム化合物によって還元すると、(IV)が得られる。コバルト分析値は(IV)に一致し、酸分解によってシクロオクタジエンが回収され、また水素化すると、シクロオクタンが定量的に回収される事実から、(IV)の確認をおこなった。このものの赤外吸収スペクトルを測定の結果、シクロオクタジエンがコバルトに $\pi$ 電子で配位していることが確認された。

第三部においては、第一部、第二部で得られた種々のコバルト $\pi$ 錯体によるブタジエンの重合について検討をおこない、その重合機構への一考察実験をこころみた。たとえば、Bis- $\pi$ -allyl cobalt iodide は単独でブタジエンを重合し、1,4-シスポリマーを与えることはすでにのべたが、このものも含めて、これらの種々のコバルト錯体は、有機アルミニウム化合物、特に有機アルミニウムハロゲン化物と組合せることにより、きわめて有効にブタジエンを重合し、1,4-シスポリマーを与えることがわかった。アルミニウム化合物としてハロゲン化アルミニウムを用いる非チーグラ型触媒系においても Al/Co のモル比および重合条件を適当にえらべば、有効に、1,4-シス重合が起ることが判明した。これらの触媒系において常に問題となる水の影響について検討した結果、適当量の水が重合促進剤として必要であること、およびその最適量が存在することをたしかめた。

Bis- $\pi$ -allylcobalt iodide 単独系、および Bis- $\pi$ -allylcobalt chloride と Al Et<sub>2</sub> Cl 系によるブタジエンの1,4-シス重合の機構解明の目的で重合の第一段階中間体の確認をおこなうため、ブタジエン2モルが附加すると考えられる反応条件で、生成物を水素化分解し、その結果、n-オクタンをガスクロマトグラフで検出した。この結果から、重合の第一段階はブタジエン2分子が配位した形をとるものと考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

田中君の論文は有機コバルト $\pi$ 錯化合物の合成と反応ならびにその立体規則性ジエン重合触媒性の研究に関するものである。

有機遷移金属 $\pi$ 錯体は有機化学の新しい分野を占め、高分子重合触媒として注目されつつあるが、本研究ではまず従来未知であったコバルトの $\pi$ アリル錯体を取りあげ、トリス- $\pi$ -アリルコバルトの合成に成功し、熱分解や水素化などを行なって構造を明らかにした。これに一酸化炭素、トリフェニルホスフィンを作用させるとアリル基は追い出されてジアリルとなり、それぞれ対応するコバルト $\pi$ 錯体が得られた。ブタジエンも同様であるが過剰にあると追い出し反応により選択的にトランスの鎖状二量体得られた。またビス- $\pi$ -メタリルコバルト、ビス- $\pi$ -アリルコバルトハライドを合成し、これらはいずれもジエン二量化をおこすが特にヨウ化物は主に1,4-シスポリブタジエンをあたえる。その他の錯体も有機アルミニウムハライドを加えるとシス重合をおこし、条件を選べばハロゲン化アルミニウムの添加によってもシス重合触媒として用いられることを見出した。この結果は Ziegler 触媒機構の解明に重要な知見をあたえ、特に遷移金属 $\pi$ 錯体のみでもシス1,4-重合をおこすことは興味深い。

そのほかジエン系錯体としてニッケル以外未知のシクロオプタテトラエン $\pi$ 錯体をコバルトのビ

ス錯体として単離し、同様の触媒能が認められた。

これらの業績は有機合成化学のみならず高分子化学にも重要な貢献をなしたものであり、さらに副論文であるアザイド類の転移反応の研究とともに、この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。