

Title	累積二重結合系と遷移金属錯体間の相互作用に関する研究
Author(s)	金, 富準
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29623
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"〉 大阪大学の博士論文について <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)	金 富 準 ぎん ぶ じゆん
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1351 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文名	累積二重結合系と遷移金属錯体間の相互作用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 萩原 信衛 (副査) 教授 中川 正澄 教授 三角 荘一

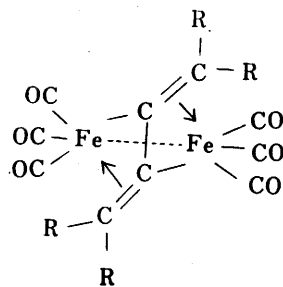
論 文 内 容 の 要 旨

累積二重結合系と遷移金属錯体間の相互作用に関する知見を得る目的で行なった本研究を要約するとつぎのようになる。

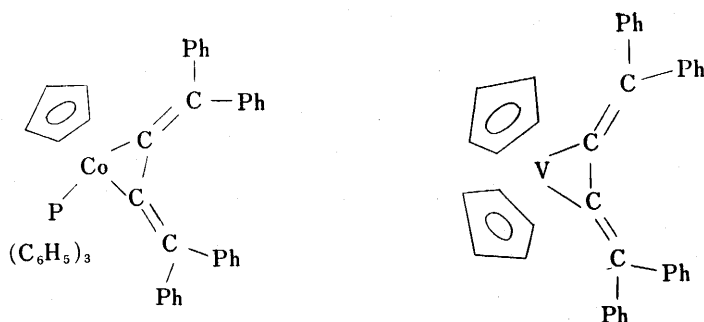
クムレン類、特にブタトリエン類に関して行なった研究で、その末端置換基としてフェロセニル基を有する1-フェロセニル-1, 2, 3-ブタトリエン類の合成と対応する1-フェロセニル-1, 3-ブタジエン類の合成を行ない、それらの電子スペクトルの測定から、フェロセンの鉄原子からブタトリエン結合系への電荷移動が認められ、ブタトリエン結合系を安定化させる第三の因子としてフェロセニル基の鉄原子が役立っているものと考えられる。このような遷移金属からブタトリエン結合系への電荷移動による電子スペクトルは、1- {トリ (カルボニル) クロム・フェニル} -1, 4, 4-トリフェニル-1, 2, 3-ブタトリエンに於いても観測された。

このようなブタトリエン結合系への芳香環遷移金属錯体の隣接基関与から、次にブタトリエン類と遷移金属錯体の直接反応を調べ、種々の遷移金属・ブタトリエン錯体が合成された。鉄カルボニル類からは $(C_6H_5)_4C_4 \cdot Fe_2(CO)_6$ や $H_4C_4 \cdot Fe_2(CO)_6$ 等の錯体が得られ、末端置換基のないブタトリエン $H_2C=C=C=CH_2$ は非常に不安定な物質であるのに対し、鉄カルボニルと錯体を形成すると、遊離の状態とは異なり、すこぶる安定であることがわかり、不安定分子の遷移金属錯体形成による安定化の一例となり、その結合様式は次の様なものと推定され、ブタトリエンはもはや直線状にはなっていない。

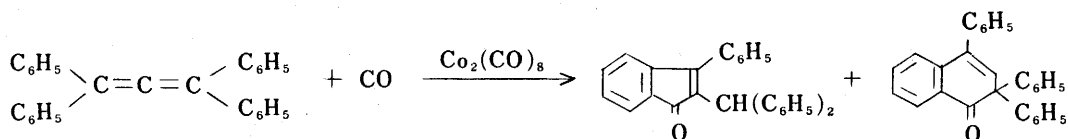
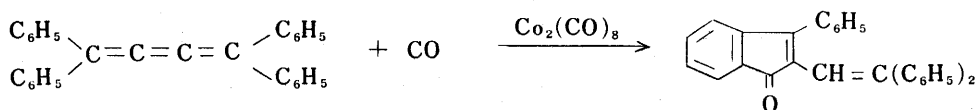
さらに、コバルトやバナジウムのブタトリエン錯体がシクロペンタジエニル・コバルト・トリフェニルホスフィンやバナドセン $C_5H_5VC_5H_5$ との反応から得られ、次の様な構造が推定さ



れた。



これらに対し、コバルトカルボニル類からはブタトリエン錯体は得られなかったが、クムレン類のカルボニル化反応の触媒として重要な役割を演じていることがわかり、次の様な反応が確立された。



その他に、水や水素存在下でのカルボニル化反応も検討された。また、テトラフェニルブタトリエンの1-ジフェニルメチレン-3-フェニル-インデンへの異性化反応が $\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2, \text{M}_0(\text{CO})_6, \text{PdCl}_2$ 等の存在下で起り、遷移金属への配位を通して起るものと推定された。

次にクムレン合成の先駆物質であるアセレン-アルコール類のコバルトカルボニル錯体が合成され、それらの反応性が検討された。沸騰メタノール中、希硫酸に対し、エチルカルビノール錯体からは C-OH 部分の C-H への還元を伴って、次のようなコバルト三核錯体 that 得られることがわかった。

$$\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}\cdot\text{Co}_2(\text{CO})_6 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}^1\text{R}^2\text{CHCH}_2\text{CCo}_3(\text{CO})_9$$

ブチンジオール錯体からは C-OH 部分の還元のみが認められた。このようなことから、Co(O) 原子から α -位炭素への電子効果が推定された。

次に、エーテル中、 HCl/SnCl_2 に対して、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Co}_2(\text{CO})_6$ は $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ を与え、テトラフェニルブタトリエンのコバルトカルボニル錯体は得られず、CO ガス下での反応ではコバルト部分は $(\text{OC})_4\text{Co}-\text{SnCl}_2-\text{Co}(\text{CO})_4$ になることがわかった。エチルカルビノール錯体 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}\cdot\text{Co}_2(\text{CO})_6$ の反応性も検討された。

論文の審査結果の要旨

本論文は、まずフェロセン核にブタトリエン系が結合した数種の化合物を合成した結果、その安定性や電子スペクトルなどから、フェロセニル基がブタトリエン系を安定化させる効果のあることを見出し、その理由を明らかにしている。

つぎにテトラフェニルブタトリエン(I)と鉄カルボニルとの反応で、新しい種類の錯体〔(I)Fe₂(CO)₆〕を合成し、その構造について検討した。また(I)とコバルトやバナジウムとの錯体が合成され、金属の種類によって結合様式が異なっていることを明らかにした。

また(I)とコバルトカルボニルとの相互作用について検討している際に、コバルトカルボニルが触媒になって、(I)が高圧一酸化炭素によりカルボニル化されることを見出した。このカルボニル化はテトラフェニルアレンの場合にも起るし、この反応に及ぼす置換基の効果なども明らかにされた。

次に、錯体に配位した状態で累積二重結合系を合成する目的で、まず種々のアセチレングリコールやアセチレンアルコールのコバルト錯体を合成し、これらの錯体と酸および二塩化スズとの反応について検討した結果、還元を伴った三核コバルト錯体の生成や、複雑な結合様式の錯体の生成など、錯体上での有機不飽和配位子の反応性について新しい知見を得ている。

以上要するに、金君の研究は、これまで全然研究されていなかった累積二重結合系と金属とのいろいろな錯体を初めて合成し、その構造や相互作用について多くの知見を得ると共に、フェニル置換ブタトリエンおよびアレンの新しいカルボニル化反応を見出したり、金属錯体上でのアセチレンアルコールの反応に新しい知見を得たものである。よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。