



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 5A族遷移金属－ジエン錯体の特異な構造と触媒作用                                                                                                                                                                                                                                             |
| Author(s)    | 岡本, 卓治                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 1988, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/35976">https://hdl.handle.net/11094/35976</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

【5】

|         |                                              |
|---------|----------------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | おかもとたくじ<br>岡本卓治                              |
| 学位の種類   | 理学博士                                         |
| 学位記番号   | 第 8053 号                                     |
| 学位授与の日付 | 昭和 63 年 3 月 25 日                             |
| 学位授与の要件 | 理学研究科高分子学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当              |
| 学位論文題目  | 5 A 族遷移金属—ジェン錯体の特異な構造と触媒作用                   |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 中村 晃<br>(副査)<br>教授 野桜 俊一 助教授 安田 源 |

論文内容の要旨

近年、遷移金属触媒によるオレフィン、アルキンの重合やオリゴメリゼーションの研究が著しい発展を見せたのに対し、遷移金属触媒による共役ジェンの重合やオリゴメリゼーションの基礎化学は充分確立されていない。

著者は、5 A 族遷移金属錯体の構造、反応性、触媒作用を明らかにする目的でシクロペンタジェニル基を配位子とするタンタル及びニオブのジェン錯体の合成を試み、それらの純粋単離に初めて成功しそれらの構造を NMR 及び X 線解析によって決定した。タンタル、ニオブのモノ（ジェン）錯体（ $n-C_5R_5$ ） $MCl_2(diene)$ （ $R=H, Me$ ； $M=Nb, Ta$ ）は supine 構造、ビス（ジェン）錯体（ $n-C_5R_5$ ） $M(diene)_2$  は、後周期遷移金属のジェン錯体とは異なった新規な、supine-prone 構造を有する。ニオブの場合には、これまでにない二核ジェン錯体も得られた。これらの錯体では、ジェンは s—シス配位しておりメタラシクロペンテン構造をとっている。さらに、ニオブ—ビス（ブタジェン）錯体では s—シス、s—トランス配位を併せ持つものも見出された。これらの錯体の研究は、金属と配位子が反応様式とジェンの金属への配位様式にどのような影響を与えるかについての知見を与える。

純粋に単離したニオブ—ビス（ジェン）錯体と二核ジェン錯体は、ブタジェン及びイソブレンに対して触媒活性を示した。ブタジェンの場合には、重合が起こり主にトランス—1, 4—ポリマー（分子量  $10^4-10^5$ ）を与えた。しかしイソブレンを用いると鎖状二重化のみが起こり、head-to-head 二重体と head-to-tail 二重体の混合物を与えた。このような触媒作用は、単離された有機遷移金属化合物では、ほとんど報告がない。また、1—アルキンは触媒的に三量化し 1, 3, 5—, 1, 2, 4—トリアルキルベンゼンを与えた。以上のように 5 A 族遷移金属錯体は種々の炭化水素の変換に対する新しい触媒

として有効であり、さらに新しい利用が期待できる。

また 5 A, 4 A 族遷移金属-ジエン錯体の化学的挙動を理解するために、求電子剤との反応を調べた。ニオブ、タンタル、ジルコニウムのジエン錯体にケトンやアルデヒドを反応させると 7 員環 (Z) -オキサメタラサイクル構造の 1 : 1 付加物が得られた。しかしヘテロクムレン ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{RNCO}$ ,  $\text{R}_2\text{CCO}$ ) との反応では、 $\sigma$ ,  $\text{syn}-\eta^3\text{-allyl}$  型化合物の生成が優先する。すなわち求電子剤の  $\text{sp}$  性の違いによって生成物の立体配置が規制されることを示している。

### 論文の審査結果の要旨

岡本君の論文は、5 A 族のニオブとタンタルの新しい共役ジエン錯体を合成し、それらの特徴ある立体構造を明らかにし、更に高分子合成反応での新規な触媒作用の発見に就いて述べたものである。

これまで 5 A 族金属の有機金属錯体触媒による不飽和炭化水素例えばオレフィン、ジエン、アセチレンの重合反応は、バナジウムについてのみ知られて居ったが、ニオブ、タンタルでは殆どその例がなく、しかもこれらの反応で最も重要な役割を演じている「モノマーと金属の錯体」については、その合成の困難さのため世界中でこの 30 年間合成が試みられて来たのにもかかわらず、未だ極く小数の実例しか存在しない。

岡本君は、目的のモノマーの錯体がペンタメチルシクロペンタジエニル基 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) によって安定化される現象を発見し、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンがニオブやタンタルに強く結合した各種の新型錯体の合成に成功した。これらの分子構造は不活性気体中での NMR と X 線解析によって明らかとしたあと、反応性についても系統的に調べ、各種の不飽和化合物との立体選択的な反応を見出す他、ブタジエン、イソプレンやアルキルアセチレンの重合での秀れた触媒作用をも見出している。

これらの業績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。