



Title	Mechanisms of Cleavage of Cobalt-Carbon Bonds in Alkylcobalt (III) Complexes
Author(s)	石川, 邦夫
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/700
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	いし 石	かわ 川	くに 邦	お 夫
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9035	号	
学位授与の日付	平成2年3月19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	Mechanisms of Cleavage of Cobalt-Carbon Bonds in Alkylcobalt (III) Complexes (アルキルコバルト(Ⅲ)錯体におけるコバルト-炭素結合の開裂機構)			
論文審査委員	(主査) 教授 庄野 利之			
	教授 横山 正明	教授 幸林 成和	教授 高椋 節夫	
	教授 城田 靖彦	教授 新原 皓一	教授 柳田 祥三	
	教授 村井 真二			

論文内容の要旨

本論文はモノアルキルコバルト(Ⅲ)錯体に比べ還元力が強いジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体に注目し、種々の酸化剤によるコバルト-炭素結合の開裂について行った研究結果をまとめたものであり、緒論と6つの章および総括から構成されている。

緒論には、本研究の目的と意義および得られた成果の概要を述べている。

第1章ではシス型ジアルキルコバルト(Ⅳ)錯体のコバルト-炭素結合はホモリティックに開裂し、その結果生成するアルキルラジカルはラジカル捕捉剤が存在しない場合、残りのアルキル基を攻撃し、アルキル基の二量化物が生成することを明らかにしている。第2章では酸化還元系補酵素類縁体を触媒として用いると、シス型ジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体は酸存在下で酸素酸化され、コバルト-炭素結合が開裂することを認めその触媒作用機構も解明している。第3章ではアルキルコバルト(Ⅲ)錯体におけるコバルト-炭素結合のヨウ素分子による親電子的開裂反応は一電子移動過程を経て進行することを見だし、さらに第4章ではアルキルコバルト(Ⅲ)錯体とヨウ素分子との光化学反応はヨウ素原子を連鎖担体とするラジカル連鎖反応で進行し、その連鎖成長反応の律速段階には一電子移動過程が含まれることを明らかにしている。第5章ではシス型ジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体を臭化ベンジル存在下で光照射すると、臭化ベンジルは還元されてベンジル基の二量化物が生成することを認め、この光反応機構を解明している。第6章では臭化ベンジル存在下、シス型ジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体をアセトニトリル中で加熱すると、光照射の場合と同様に臭化ベンジルが還元されベンジル基の二量化物が生成することを見だし、第5章の光反応機構と本反応機構を比較検討している。

総括では、本研究で得た知見をまとめて記述している。

論文の審査結果の要旨

遷移金属-炭素結合の開裂は有機金属錯体の触媒作用における重要な過程であり、その反応性を制御する因子および反応機構について活発な研究が行われている。特に、コバルト-炭素結合の開裂機構に関する研究については、生体内の重要な補酵素であるビタミンB₁₂がコバルト-炭素結合を有することから、その酵素モデルとして注目されている。従来の研究では主にモノアルキルコバルト(Ⅲ)錯体が用いられているが、このコバルト-炭素結合は比較的安定であり、その開裂には光励起などが必要となる。

本論文では、モノアルキルコバルト(Ⅲ)錯体に比べ還元力が強いジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体に注目し、種々の酸化剤によるコバルト-炭素結合の開裂について一連の研究を行い、さらに、熱あるいは光によるコバルト-炭素結合のホモリティックな開裂およびそれに伴う基質の還元による炭素-炭素結合生成反応についての研究結果をまとめたもので、主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) シス型ジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体は、テトラシアノエチレン等の一電子酸化剤により容易に酸化され、その際、シス型ジアルキルコバルト(Ⅳ)錯体が生成するが、このコバルト-炭素結合はホモリティックに開裂する。その結果生成するアルキルラジカルはラジカル捕捉剤が存在しない場合は、残りのアルキル配位子を攻撃し、アルキル基の二量化物が生成する。
- (2) モノアルキルコバルト(Ⅲ)錯体より還元能力が高いシス型ジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体は、フラビン等の還元系補酵素類縁体を触媒量存在させると、アセトニトリル中、酸存在下で酸素分子により容易に酸化されコバルト-炭素結合が開裂する。
- (3) アルキルコバルト(Ⅲ)錯体のコバルト-炭素結合はヨウ素分子によっても親電子的に開裂する。この反応は一電子移動過程を経て進行する。
- (4) アルキルコバルト(Ⅲ)とヨウ素分子との光化学反応はヨウ素原子を担体とするラジカル連鎖反応で進行する。
- (5) シス型ジアルキルコバルト(Ⅲ)錯体は光照射あるいは加熱により一つのコバルト-炭素結合が開裂する。その結果生成するモノアルキルコバルト(Ⅱ)錯体は強力な還元力を有し、臭化ベンジルあるいは臭化アリルを還元してアルキル基の二量化物が生成する。

以上のように本論文はアルキルコバルト(Ⅲ)錯体におけるコバルト-炭素結合の開裂反応の解析によって有機金属錯体の反応性を制御する因子および反応機構を明らかにしたもので、有機金属化学、触媒化学および無機化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。