



Title	STUDIES ON STRUCTURAL CHEMISTRY OF PALLADIUM COMPLEXES CONTAINING METAL-SULPHUR BONDS
Author(s)	Miki, Kunio
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1163
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)	三 木 邦 夫
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 3 6 2 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 6 月 1 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	金属-イオウ結合を有するパラジウム錯体の構造化学に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笠 井 暢 民 教 授 松 田 治 和 教 授 園 田 昇 教 授 大 平 愛 信 教 授 阿 河 利 男 教 授 竹 本 喜 一 教 授 林 晃 一 郎 教 授 角 戸 正 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配位子としてイオウ原子を含む有機基を有する第 8 族遷移金属パラジウムの錯体を取りあげ、その三次元構造を X 線結晶解析で明らかにし、金属と配位子との結合様式、とりわけイオウ原子の金属への配位挙動を構造化学的に検討したものである。また、結晶構造解析を液体窒素温度で行うなど、得られる分子構造の精度の向上に努め、結合様式に関するより厳密な議論を可能にしている。

第 1 章では、イオウを含む配位子としてメチルチオメチル基あるいはフェニルチオメチル基を有する五つのパラジウム錯体の分子構造を決定し、配位子のパラジウムに対する配位様式を検討している。その結果、メチルチオメチル基およびフェニルチオメチル基の金属への結合として、金属-炭素の σ 結合だけを介するもの、金属-炭素の σ 結合とイオウの金属への配位を含み金属-炭素-イオウ三員環を形成するもの、炭素-イオウ二重結合で金属に π 配位するもの、および炭素とイオウで金属を分子間橋かけするものを見いだしている。

第 2 章では、チアアリル基あるいはチオアミドメチル基を有する二つのパラジウム錯体の分子構造を決定している。その結果、チアアリル基は金属に対して、いわゆる σ 型の結合をしていることと、また、チオアミドメチル基も、金属-炭素の σ 結合と金属-イオウの配位結合を介してパラジウムに結合していることを見いだしている。

以上の結果より、パラジウム-イオウ結合距離が、その配位子の配位状況の違いによって、また、結合のトランス位にある原子の影響によって、変化していることを見いだしている。さらに、X 線回折法において、低温測定が高精度の構造を得るのに十分有効であることも確認している。

論文の審査結果の要旨

本論文はイオウを含む種々の配位子，すなわちメチルチオメチル，フェニルチオメチル，チアアリル及びチアアミド基を有するパラジウム錯体の三次元分子構造を，主として液体窒素温度においてX線結晶解析により決定し，これら配位子のパラジウムへの配位挙動を構造化学的に検討したものである。

その結果次のような新しい知見を得ている。

- (1) メチルチオメチル基は，a) パラジウム—炭素 σ 結合とともにイオウのパラジウムへの配位によりパラジウム—炭素—イオウ三員環を形成しているものが多いが，他の配位子が異ると，b) パラジウム—イオウ σ 結合のみで結合しているものや，c) 炭素—イオウ二重結合がパラジウムに π 配位した結合様式の寄与の大きくなっているものが見いだされる。
- (2) フェニルチオメチル基は四つのパラジウムに橋かけし環状四量体を形成し，イオウの橋かけが分子間で生じた a) の形式の結合をしている。
- (3) チアアリル基あるいはチアアミド基は，程度の差はあるが，パラジウム—炭素 σ 結合とパラジウム—イオウ配位結合を介してパラジウムと結合している。さらに，
- (4) これまでにX線結晶解析によって得られたパラジウム—イオウ結合を持つすべてのパラジウム錯体中のパラジウム—イオウ結合距離を整理し，その中での今回得られた各錯体中の値の占める位置を明かにし，それら結合距離に及ぼすイオウの配位の形態の影響，トランス効果などを明かにしている。
- (5) 液体窒素温度での回折測定は有機パラジウム錯体の解析に十分精度の高い結果を与えることを実証している。

以上の成果は，ただちに構造化学に貢献するのみならず，有機金属化学さらには有機合成化学の基礎及び応用に寄与するところ大きく，学術的にも工学的にも意義深く，博士論文として価値あるものと認める。