

Title	STUDIES ON THE KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION OF DITHIOCARBAMATO-METAL COMPLEXES WITH HALOGENS AND THIURAM DISULFIDE
Author(s)	喜多, 英敏
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2264
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	喜 多 英 敏
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 5 9 5 号
学位授与の日付	昭 和 5 4 年 3 月 2 4 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ジチオカーバマト金属錯体とハロゲンおよびチウラムジスル フィドとの反応の速度論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫 教授 塩川 二郎 教授 岡原 光男 教授 吉川 彰一 教授 田村 英雄 教授 永井 利一 教授 庄野 利之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、一連のジチオカーバマト金属錯体とハロゲンまたはチウラムジスルフィドとの反応をストップフロー法による反応速度の測定からその反応機構を考察したもので、内容は緒言と本文 4 章および結論とからなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第 1 章では、ビス(ジエチルジチオカーバマト)ジメチルスズ(IV)およびジエチルジチオカーバマトジメチルヨードスズ(IV)とヨウ素との反応をシクロヘキサン中 25°C で速度論的に研究し、反応はスズ錯体中のジチオカーバマト基のイオウ原子にヨウ素が付加することにより形成される電荷移動錯体を経て進行し、この中間体が分解する過程が律速段階であることを明らかにしている。

第 2 章では、ビス(ジー n - ブチルジチオカーバマト亜鉛(II))とヨウ素からジヨードテトラ n - ブチルチウラムジスルフィド亜鉛(II)が生成する反応をシクロヘキサン中、亜鉛錯体過剰存在下で研究している。その結果、反応は亜鉛錯体とヨウ素との間で生成する電荷移動錯体を経て進行し、この中間体が過剰に存在する亜鉛錯体と反応する過程が律速段階であることを明らかにしている。

第 3 章では、ビス(μ - ジー n - ブチルジチオカーバマト - S, S') 二金(I)がハロゲン(ヨウ素, 臭化ヨウ素, 臭素)により酸化され、ジハロゲノ金(I)酸ビス(ジー n - ブチルジチオカーバマト)金(III)を与える反応についてジクロロメタン中で研究している。この結果ならびに金錯体とヨウ素との 1 : 1 の電荷移動錯体を - 50°C で凍結して得られた吸収スペクトルの測定結果から、反応はこの電荷移動錯体が分解して生成物を与える過程が律速段階であると結論している。

第 4 章では、数種のジアルキルジチオカーバマト銅(I) 4 量体および銀(I) 6 量体のテトラア

ルキルチウラムジスルフィドによる酸化反応をジクロロメタン中で研究し、反応はチウラムジスルフィドが単量体のジチオカーバマト銅 (I) または銀 (I) と付加体を形成する多段階過程とこの付加体から生成物のビス (ジアルキルジチオカーバマト) 銅 (II) および銀 (II) を与える律速段階とからなることを明らかにしている。

結論においては、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、一連のジアルキルジチオカーバマト金属錯体とハロゲンまたはテトラアルキルチウラムジスルフィドとの反応の速度論ならびに反応機構に関する研究をまとめたもので、以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

ジアルキルジチオカーバマトスズ (IV)、亜鉛 (II)、および金 (I) 錯体ハロゲンとの反応は、いずれも金属錯体中のジチオカーバマト基のイオウ原子にハロゲンが付加することにより形成される電荷移動錯体を経て進行し、この中間体が反応して生成物を与える過程が律速段階であることを明らかにしている。

また、ジアルキルジチオカーバマト銅 (I) 4量体および銀 (I) 6量体のテトラアルキルチウラムジスルフィドによる酸化反応の機構は、チウラムジスルフィドが単量体のジチオカーバマト銅 (I) または銀 (I) と付加体を形成する多段階過程とこの付加体から生成物を与える律速段階とからなることを明らかにしている。

以上の結果は、今まで全く解明されていないジチオカーバマト金属錯体の酸化反応の機構を明らかにしたもので、学術ならびに応用の両面において金属錯体化学の発展に貢献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。