

Title	STUDIES ON THE ACTIVATION OF OLEFINS AND ACETYLENES BY RHODIUM(I) AND IRIDIUM(I) COMPLEXES
Author(s)	芳賀, 正明
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2765
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	芳賀正明
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3934 号
学位授与の日付	昭和 52 年 3 月 25 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	ロジウム(I)およびイリジウム(I)錯体によるオレフィンおよびアセチレンの活性化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫 (副査) 教授 吉川 彰一 教授 田村 英雄 教授 庄野 利之 教授 大河原六郎 教授 塩川 二郎 教授 三川 礼 教授 戸倉仁一郎 教授 永井 利一

論文内容の要旨

本論文は、ロジウム(I)およびイリジウム(I)錯体によるオレフィンおよびアセチレンの活性化を目的として、 π -結合を活性化することが可能な種々の錯体の合成、オレフィンの配位過程の速度論的研究および付加反応の立体化学に関する研究結果をまとめたもので、オレフィンおよびアセチレンとして、テトラシアノエチレン(TCNE)、フマロニトリル(FN)、無水マレイン酸(MA)、ジメチルフマレート(DF)、ジメチルアセチレンジカルボキシレート(DAD)などを用いている。内容は、緒言と本文 3 章および結論とから成っている。

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 章では数種のイソシアニドイリジウム(I)錯体、 $[\text{Ir}(\text{RNC})_4]\text{X}$ および $[\text{Ir}(\text{RNC})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ ($\text{R}=\text{p}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; \text{X}=\text{I}, \text{PF}_6$)、を合成し、赤外線吸収、電子スペクトルならびに分子量測定から、前者はイリジウム-イリジウム結合をもつ層状オリゴマー構造であることを見出している。また後者は TCNE, FN, MA および DAD などとの反応から、その反応活性種であるビス(イソシアニド)ビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)錯体 $[\text{Ir}(\text{RNC})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ の塩基性がヴァスカ錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ と同程度であることを明らかにしている。

第 2 章では、ストップフロー法により種々のロジウム(I)およびイリジウム(I)錯体、 $[\text{Rh}(\text{RNC})_2\text{L}_2]\text{ClO}_4$ および $\text{MCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}; \text{L}=\text{第 3 期ホスフィン}$)、と TCNE との反応の速度論的研究を行い、(1)イソシアニドまたはホスフィン置換基の電子供与性および溶媒の極性が大きくなるとともに反応速度が増大し、(2)反応の活性化パラメーターは溶媒に大きく依存することを見出している。これらの結果から、反応は錯体の TCNE への求核攻撃によって開始され、錯体から TCNE への電荷移動によって

生ずる分極した遷移状態を経て進むことを明らかにしている。また、TCNEに対する錯体の求核性は、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2 < [\text{Rh}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NC})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4 < \text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ の順に増加することを定量的に示している。

第3章では、不整なキレート配位子、 $\text{N}-(\text{S})-\alpha$ -フェネチルピコリンアルジミン $2-\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}=\text{N}-(\text{S})-\text{CHMePh}(\text{N}-\text{N}^*)$ を有するロジウム錯体、 $[\text{Rh}(\text{N}-\text{N}^*)_2]\text{ClO}_4$ を合成し、FN, DF, MA およびDADとの付加反応によって得られるジアステレオマーの立体化学を明らかにするとともに、付加反応に立体選択性のあることを見出している。また、MAならびにDF付加体のジアステレオマーのうちの一つを分別結晶により単離することに成功している。さらに、溶液内におけるこれらの錯体のエピメリ化反応は分子間機構で進む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、ロジウム(I)およびイリジウム(I)錯体によるオレフィンおよびアセチレンの活性化について、新しい錯体の合成、オレフィンの配位過程の速度論的研究および付加反応の立体化学に関する研究をまとめ、以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

今までほとんど知られていないイリジウム(I)イソシアニド錯体を新しく合成し、それらの立体化学ならびに種々のオレフィンおよびアセチレンに対する反応性を明らかにしている。特に、 $[\text{Ir}(\text{RNC})_2]\text{ClO}_4$ はイリジウム-イリジウム結合をもつ層状オリゴマー構造をとっていることを見出しているが、これはカチオン性金属体としては初めての例である。

また、種々のロジウム(I)、イリジウム(I)錯体とテトラシアノエチレンとの反応の速度に対する配位子の電子的ならびに溶媒効果の研究から反応機構を明らかにしている。さらに不整なキレート配位子を有するロジウム(I)錯体を合成し、オレフィンおよびアセチレンとの付加反応によって得られるジアステレオマーの立体化学ならびに付加反応の立体選択性を明らかにしている。

以上の結果は、オレフィンおよびアセチレンの活性化を目的とする錯体触媒のデザインについての基礎的知見をあたえるもので、学術ならびに応用の両面において有機金属化学、触媒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。