

Title	白金ーおよびパラジウムーホスフィン錯体の反応と触媒作用
Author(s)	高橋, 成年
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29614
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	高 橋 成 年 たか かし しば とし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1357 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位の授与要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文名	白金—およびパラジウム—ホスフィン錯体の反応と触媒作用
論文審査委員	(主査) 教授 萩原 信衛 (副査) 教授 谷 久也 教授 村橋 俊介

論 文 内 容 の 要 旨

白金—およびパラジウム—トリフェニルホスフィン錯体, $M(\text{Ph}_3\text{P})_4$ ($M=\text{Pt}, \text{Pd}$), の反応性および触媒作用に関する一連の研究を行なった。

酸素や亜硫酸ガスなどの気体分子あるいは二硫化炭素などとの反応では, それらの分子が金属に配位した錯体 $[(\text{Ph}_3\text{P})_m \text{MO}_2]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_4 \text{M}(\text{SO}_2)_n]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{M}(\text{CS}_2)]$ が得られた。電子吸引力の置換基を有するオレフィン, 例えばフマル酸ジメチル, マレイン酸ジメチル, 無水マレイン酸など, あるいは *p*-ベンゾキノンなどのキノン類とも容易に反応し $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{M} \cdot \text{L}$ 錯体を与えた。これらの錯体の構造に関する若干の検討も行なった。

また, $M(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 錯体は, 常圧の酸素でトリフェニルホスフィンやトリブチルホスフィンなどのホスフィン類をホスフィンオキシドに, シクロヘキシルイソシアニドやフェニルイソシアニドなどのイソシアニド類をイソシアナートに容易に酸素酸化する触媒能を有することを見出し, この際に酸素分子配位錯体, $[(\text{Ph}_3\text{P})_m \text{MO}_2]$, が活性中間体と考えられることを明らかにした。

更に, $M(\text{Ph}_3\text{P})_4$ と無水マレイン酸などのジエノフィルとの反応から得られた錯体, $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{M} \cdot \text{L}$ ($\text{L}=\text{無水マレイン酸}, \text{フマル酸}, \textit{p}$ -ベンゾキノンなど, はジエン類の二量化反応において特異的な触媒能を有することを見出した。 $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Pd}$ (無水マレイン酸) 錯体の触媒量の存在下に, ベンゼン, テトラヒドロフラン, アセトンなどの aprotic 溶媒中でブタジエンを反応させると, オクタトリエン-1,3,7が選択的に得られた。アルコール溶媒中での二量化反応では用いたアルコールの種類により生成物が異なり, メタノール溶媒中ではブタジエン二量体-メタノール付加物, 1-メトキシオクタジエン-2,7が, エタノール溶媒中では1-エトキシオクタジエン-2,7とオクタトリエン-1,3,7の混合物が, イソプロパノール溶媒中ではオクタトリエン-1,3,7が得られた。また, アミノ類存在下での二量化反応からは, ブタジエン二量体-アミン付加物得られた。例えば, モルホリン, ピペリジ

ンなどの二級アミンとの反応では $R_2N(C_8H_{13})$ が、アニリン、n-ブチルアミンなどの一級アミンとの反応からは $RNH(C_8H_{13})$ と $RN(C_8H_{13})_2$ が得られた。その他、酢酸、フェノールとの反応からも同様なアセトキシおよびフェノキシオクタジエンが得られた。

イソプレンもイソプロパノール溶媒中で、殆んど選択的に2,7-ジメチルオクタトリエン-1,3,7を与えた。

また、ブタジエン二量化反応生成物の詳細な検討、 CH_3OD 溶媒中あるいは $(CH_3)_2CHOD$ 溶媒中での反応などからブタジエン二量体の生成過程を考察した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、まず $[(Ph_3P)_4M]$ 錯体 (但し $M=Pd$ または Pt) がホスフィン類やイソニトリル類の酸素酸化反応の触媒になることを見出し、さらにこの反応の中間体と考えられる酸素分子付加錯体 $[(Ph_3P)_mMO_2]$ を単離することができ、その構造や反応性などを明らかにした。

また酸素分子と同様に SO_2 や CS_2 のような簡単な分子が配位した錯体も合成してその構造を検討し、さらに種々の活性化オレフィン、例えばマレイン酸エステル、フマル酸エステル、マレイン酸無水物、キノンなどが配位した錯体を合成した。

次に、金属に配位したジエノフィル類の反応を検討している際に、 $[(Ph_3P)_2Pd$ (無水マレイン酸)] がブタジエンの直鎖二量体化の良好な触媒になることを見出した。すなわち、この触媒を用いるとブタジエンは、ベンゼン溶媒中で、1,3,7-オクタトリエンに二量体化し、 XH (但し X は CH_3O , R_2N , CH_3COO , C_6H_5O などを表わす。) の存在下では1-X-2,7-オクタジエンを選択的に生成する。

また、この触媒の接触機作を明らかにするために、 CH_3OD の存在下でブタジエンの二量体化を行なった結果、オクタトリエンの1と6の位置に CH_3O とDが付加することが分った。これらの結果からパラジウム触媒によるブタジエン二量体化の中間体を提案することが出来、接触機作について多くの知見を得ることができた。

以上要するに、高橋君の研究は、白金およびパラジウムのホスフィン錯体に酸素分子やオレフィン類などが配位した錯体の生成、構造、反応性などを明らかにし、また、この種の錯体が酸素酸化やブタジエン二量体化の触媒になることを見出し、その接触機作について多くの新しい知見を得たものである。よってこの論文は理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。