

Title	ヘテロ原子を有する不飽和化合物と遷移金属錯体との相互作用
Author(s)	吉田, 壽勝
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30010
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/>

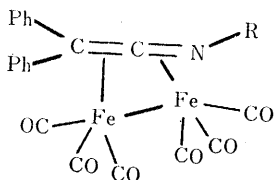
Osaka University

氏名・(本籍)	よし 吉	だ 田	とし 壽	かつ 勝
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1914	号	
学位授与の日付	昭和45年3月20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	ヘテロ原子を有する不飽和化合物と遷移金属錯体との相互作用			
論文審査委員	(主査) 教授 萩原 信衛 (副査) 教授 金子 武夫 教授 村田 一郎 教授 中川 正澄			

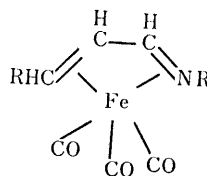
論文内容の要旨

不飽和炭化水素の有機金属化学はフェロセンの発見以来驚異的な進歩をとげて来た。しかしヘテロ原子を有する不飽和化合物の遷移金属錯体としては金属カルボニル、イソシアニド、ニトロシル以外ほとんど知られていない。故にヘテロ原子を有する不飽和化合物と遷移金属化合物との相互作用を検討し、数種の新しい錯体、および反応を見出した。

まずアゾメチン (C=N) 基と遷移金属との結合形式を調べるため、鉄カルボニルとアゾメチン基を含むムレン、ジエン系化合物との反応を行なった。ケテンイミン ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}$)、エンイミン ($\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}'$) との反応で $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR})$ (I), $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}')$ (II) が生成する。これら錯体はその nmr, ir スペクトルから C=C, C=N 両結合が鉄と 'side-on' 型 π -配位結合している。一方ジイミン ($\text{RN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NR}$) との反応では π -錯体は得られず窒素の孤立電子対で σ -配位した錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{RN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NR})$ (III) が得られた。さらに



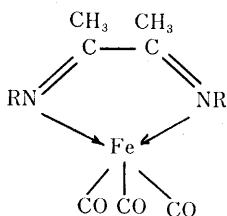
(I)



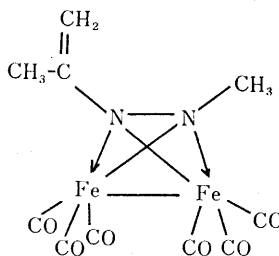
(II)

鉄カルボニルとエンアゾ ($\text{CH}_3\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) との反応では、C=C 結合は配位に関

与せず， N=N 結合の窒素はその混成軌道が SP^2 から SP^3 に変化し， 三電子供与リガンドと



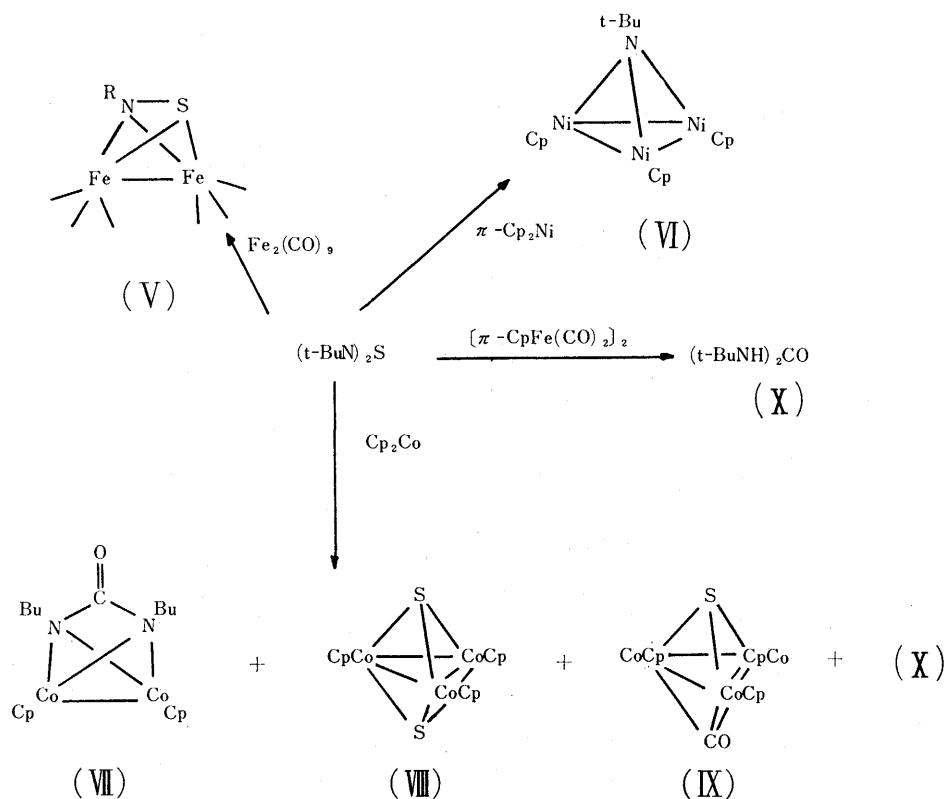
(III)



(IV)

して二重架橋 σ - 配位した二核錯体 $Fe_2(CO)_6(CH_3N=N-C(CH_3)=CH_2)$ (IV) が生成する。

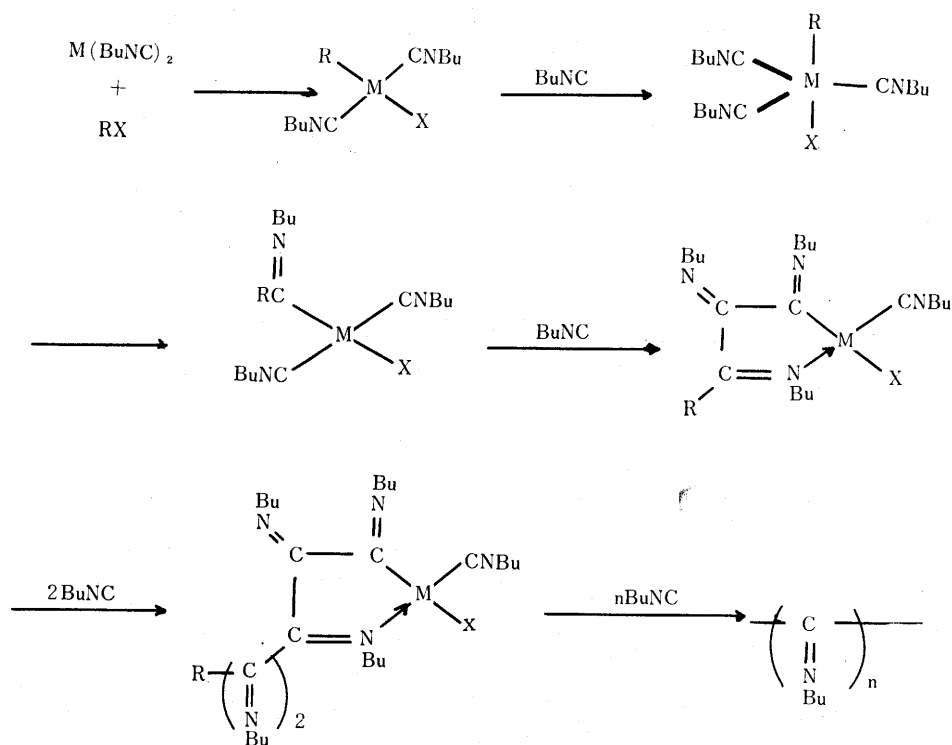
サルファジイミド ($RN=S=NR$) と遷移金属錯体との反応では非常に容易に N-S 結合が開裂し， 置換基 (R)， および用いる遷移金属の種類によって種々の錯体が生成する。



($t-C_4H_9N$)₂S の反応を図示した。たとえば $Fe_2(CO)_9$ との反応で金属安定化チオニトロソ錯体 (V) が， ($\pi-C_5H_5$)₂Ni との反応では金属安定化ナイトレン錯体 (VI) が， さらに $\pi-C_5H_5Co(CO)_2$ との反応では尿素誘導体 (X)， その中間体と考えられる 'ureylene' 錯体 (VII)， および金属クラスター錯体 (VIII, IX) が得られる。一方 (PhN)₂S と $Fe_2(CO)_9$ との反応では錯体は生

成せず、アゾベンゼンが得られる。金属クラスター錯体Ⅷは反強磁性を示し、シクロペンタジェニル基のプロトンの常磁性シフトの温度変化から、一重項—三重項のエネルギー差の算出を試みた。

ヘテロ原子を含む不飽和化合物の反応としては、一酸化炭素の σ -炭素—金属結合への挿入反応が詳しく研究されている。一方、一酸化炭素と等電子的なイソシアニドの挿入反応については二、三の報告があるのみである。ハロゲン化アルキル、およびアシルは $M(t-C_4H_9NC)_2$ ($M=Ni, Pd$) に酸化的付加し、イソシアニド σ -アルキル、およびアシル錯体が、さらに配位したイソシアニドが容易に σ -炭素—金属結合に挿入しイミノアシル錯体が生成することを見出した。特に興味深いことは、二分子以上のイソシアニドが段階的に挿入してポリイミノアシル錯体が得られることで、一酸化炭素では一分子の挿入しか起らないのにくらべて特異的である。図示したようにイソシアニドの量を調節することにより、各段階の錯体が単離される。さらに過剰のイソシアニドが存在すると重合が起る。これらの事実にもとづきイソシアニドの重合機構についても考察した。



論文の審査結果の要旨

炭素—炭素間の不飽和化合物と種々の金属錯体との反応性については多くの研究結果が報告されているが、ヘテロ原子間の不飽和化合物と金属錯体との相互作用についての研究は極めて少ない。吉田君の論文は、 $C=N, N=N, N=S$ などの不飽和結合を含む有機化合物と遷移金属錯体

との反応によって生成する錯体の構造を明らかにすると共に、錯体触媒によるイソニトリルの重合の基礎となる反応の機構について研究したものである。

まず、ケテンイミン $R_2C=C=NR$ と鉄カルボニルとの反応で生成する錯体 $(R_2C=C=NR)Fe_2(CO)_6$ の構造を明らかにし、次に、 $R_2C=CR'-CR'=NR$, $RN=CR'-CR'=NR$ のようなアゾメチン化合物と鉄カルボニルから生成する錯体は、二重結合で配位する錯体と、窒素の孤立電子対で配位する σ -錯体の両者があることが明らかにされた。

またサルファージイミド $RN=S=NR$ とニッケロセン $(C_5H_5)_2Ni$ との反応で生成するクラスター錯体 $[(C_5H_5)_3Ni]_3(NR)$ においては、三原子の Ni が三角形をつくり、ナイトレン RN の窒素原子が三原子の Ni と等価に結合している構造を有することが明らかにされた。これはナイトレンが金属錯体に捕捉されて安定化した最初の例である。

サルファージイミドと $(C_5H_5)Co(CO)_2$ の反応で生成するクラスター錯体 $[(C_5H_5)Co]_2(RNCONR)$ および $[(C_5H_5)Co]_3S_2$ についても赤外吸収, NMR, X線解析によって新奇的な構造が明確にされた。さらに後者の錯体 $[(C_5H_5)Co]_3S_2$ の溶液の NMR および固体の磁化率は温度依存性を示し、このことから二つのスピン状態についての考察がなされている。

また $Pd(RNC)_2$ あるいは $Ni(RNC)_4$ と CH_3I の反応で、 CH_3-Pd 結合あるいは CH_3-Ni にイソニトリルの数分子が順次挿入したと考えられる錯体が単離され、このことから錯体触媒によるイソニトリルの重合の機構について一提案がなされている。

以上、吉田君の研究は、種々のヘテロ原子を含む不飽和化合物と金属錯体との反応で生成する種々のクラスター錯体の構造を明確にしたもので、有機金属錯体化学及び触媒化学に寄与するところが大きい。よって本研究は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。