



Title	遷移金属アルキニル化合物に関する研究
Author(s)	正井, 治夫
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30237
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

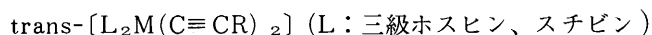
The University of Osaka

氏 名 ・ (本 籍)	まさ い はる お
	正 井 治 夫
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 1 3 5 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 10 月 23 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	遷移金属アルキニル化合物に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 萩原 信衛 (副査) 教 授 中川 正澄 教 授 三角 荘一

論 文 内 容 の 要 旨

金属とアルキル基がシグマ結合している化合物は非遷移金属の場合は例えばグリニャル試薬のようによく知られているが、遷移金属ではこのようなアルキル錯体は不安定であり一般にあまり知られていない。しかし遷移金属アルキル錯体はオレフィン類の重合、水添反応などの多くの錯体触媒反応の中間体として考えられている。このようにアルキル錯体は重要な化合物であるが、その不安定さのためにこれまで系統的な研究、またいろいろな方面からの総合的な研究はあまり行れていない。

著者はこのため安定な錯体として知られているニッケル、パラジウム及び白金の平面形四配位ジアルキニル錯体、



を用い、L及びRをいろいろとかわえることによりこの錯体の性質の変化を調べた。

最初に赤外線吸収スペクトルから、金属炭素間の伸縮振動の力の定数を求めた。その結果力の定数とRの極性置換基定数の間に直線関係が存在することがわかった。このことから、この錯体では中心金属からアルキニル基への逆配位により金属炭素間の結合が二重結合性をおびそのために安定化していることがわかった。

またこれらの錯体の電子スペクトルを調べたところ、ニッケル、白金錯体はエーテル中で220～360 mμの領域に三つの強い吸収を示した。このうち最長波長部の吸収はRの共鳴効果の影響を受けて長波長側に移動した。

これらのアルキニル錯体は、電子受容体であるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 1:1の電荷移動錯体を作った。電荷移動吸収帯は、500～570 mμの領域で観測された。また安定な結晶とし

て一部の電荷移動錯体は単離された。そしてこれらの結果から、二つのアルキル基が中心金属を介して共役しており、そのため生じた電子の非局在化のためアルキニル錯体は全体として安定化しているものと結論された。

論文の審査結果の要旨

遷移金属とアルキル基がシグマ結合している化合物は一般に反応性に富み、金属錯体触媒反応の中間体として重要な存在になっている。しかし、このようなアルキル遷移金属は不安定なために、その性質についての系統的な研究、あるいは多方面からの総合的な研究は殆んど行なわれていない。

正井君はこの種の錯体としては比較的安定なニッケル、パラジウム、白金の平面型四配位のジアルキニル錯体、

$\text{trans-}[\text{L}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ 、(但しL: 3級ホスフィン、3級スチビン、M: Ni, Pd, Pt)

について赤外線吸収スペクトル、電子スペクトル、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) との電荷移動錯体の生成などを基礎にして総合的に遷移金属-アルキニル結合の性質を研究した。

まず、いろいろな配位子、アルキニル基をもつ上記錯体を合成し、その赤外吸収スペクトルを研究した結果、 $\nu^2_{\text{M-C}}$ およびそれから導かれる金属-炭素間の力の定数 f_{b2u} と、置換基Rの極性置換基定数 σ との間に直線関係があることが見出され、この金属-炭素結合の安定化に、中心金属からアルキニル基への逆配位が支配的な影響を及ぼしていることが結論された。また3級ホスフィンやスチビンなどの配位子(シス位)は殆んどM-C結合に影響しない。

次にこれらの錯体の電子スペクトルについてしらべた結果、エーテル中で $220 \sim 360 \text{ m}\mu$ の領域に三つの強い吸収があり、このうち最長波長部の吸収は、置換基Rの共鳴効果が大きくなる程、長波長側にシフトする。このことから金属-アルキニル基間に $d\pi\text{-}p\pi$ 相互作用による電子の非局在化が起っていると考えられる。

また強い電子受容体であるTCNQとこれらのトランス錯体の間に1:1の電荷移動錯体を生成し、単離確認された。電荷移動吸収帯は $500 \sim 570 \text{ m}\mu$ の領域で観測され、その構造が推定された。一方シス錯体の場合にはアニオンラジカル $[\text{TCNQ}]^-$ が生成する。

これらの結果を総合して考えると、 $\text{trans-}[\text{L}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ においては中心金属よりアルキニル基への電子供与の結果、アルキニルの電子供与性が強くなり、また中心金属を介しての共役効果により電子の非局在化が起り、錯体全体として安定化していることが結論された。これはこれら錯体の反応性を説明することができる。

以上、正井君の研究は有機金属錯体化学に新しい知見を加えたもので理学博士の学位論文として十分価値するものと認められる。