



Title	パラジウム並びに白金のアルキニル錯体に関する研究
Author(s)	藤倉, 芳明
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31110
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

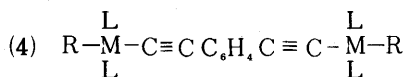
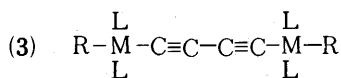
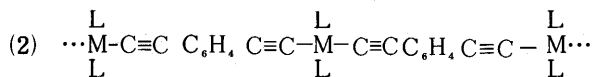
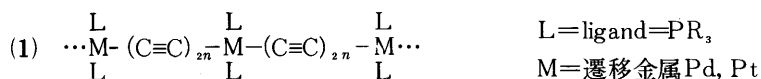
氏名・(本籍)	ふじ 藤	くら 倉	よし 芳	あき 明
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	3047	号	
学位授与の日付	昭和49年3月25日			
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	パラジウム並びに白金のアルキニル錯体に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 萩原 信衛			
	(副査) 教授 中川 正澄 教授 野桜 俊一			

論文内容の要旨

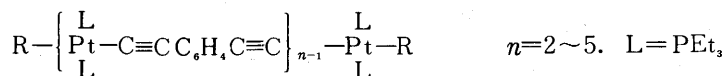
本論文は、遷移金属が共役アセチレン鎖で架橋された新しいタイプの遷移金属アセチドの合成と、合成した錯体の、共役系を介しての、金属—金属あるいは、配位子—配位子間の相互作用 並びに、それに基づき性質を検討する事を目的として行った研究の成果をまとめたものである。

この研究に於ては、主として、平面四配位の d^8 -イオン (アルキルホスフィン) パラジウム 並びに白金錯体を用い、合成した錯体の性質については、主として電子スペクトルと、赤外吸収スペクトルによって検討を行った。

遷移金属を高分子主鎖に含む錯体の合成を、種々の方法で試みたが、重合反応中に、生成するオリゴマーの溶解度の不足のために高重合度ポリマーは得る事ができなかった。しかし、次に示す様なオリゴマー並びに、1分子中に二つの金属原子を含む種々の錯体を合成できた。



これらの錯体の電子スペクトルに於ては、金属のd 電子軌道を介しての共役アセチレン同士の相互作用が、強く示唆されるので、この問題をさらに明らかにする事を目的として、次の錯体を合成した。これらの、多金属原子を含む錯体の電子スペクトルの最長波長部の吸収バンドの波数と、白金の数の



逆数 (1/n) との間には、きれいな直線関係があり、これは多数の金属を介しての共役系の存在を示すものである。従来から議論されながら、実験的に、はっきりした証拠が得られなかった金属とσ結合した配位子との、多重結合の問題に、重要な支持を与えるものである。又、これは、ケイ素化学に於て議論されている“through conjugation” といった効果が、遷移金属に於て認められた最初の例である。

以上の研究に関連して、従来ほとんど知られていなかったジエチニル白金錯体のシス異性体を、新しく見出した。アセチレン銅を用いる合成反応により選択的に合成できる事を見出し、シス・トランス異性体間の熱安定性の差異を、上述した“through conjugation”の考え方で説明できる事を示した。

合成した多金属原子を分子内に含む錯体は、反応性に富むと考えられるd⁸錯体であり、触媒反応を行う事が期待される上に、これらの錯体上では、反応活性点が一定間隔で並ぶ事に基づく反応性の変化も期待される。又、これらの錯体の電気物性も興味深い問題であるが、検討するには至らなかった。

論文の審査結果の要旨

遷移金属を側鎖に有するポリマーは多数合成されているが、ポリマー主鎖に遷移金属原子を含むポリマーはまだ知られていない。藤倉君の論文は、パラジウムまたは白金原子と有機共役不飽和系からなる連鎖のポリマー乃至オリゴマーを合成して、その性質を明らかにしようという目的で行なわれた研究である。

まずtrans-(R₃P)₂Pd(C≡CH)₂の酸化カップリングでは2量体しか得られなかったが、trans-(R₃P)₂M(-C≡C-C≡CH)₂やtrans-(R₃P)₂M(-C≡C-C₆H₄-C≡CH)₂などの酸化カップリング、trans-(R₃P)₂M Cl₂とtrans-HC≡C-C₆H₄-C≡CHとの脱塩化水素反応などで種々のオリゴマーを合成し、その性状、特に電子スペクトルや熱分析などを検討した。(M=Pt, Pd).

しかしこれらのオリゴマーは種々の重合度のものが混合していることなどのために性質を正確に検討することが難しいので、X-(R₃P)₂Pt-C≡C-C₆H₄-C≡C)_n-Pt(R₃P)₂X[I]を逐次合成することにした。

それに関して種々の合成法を検討し、銅アセチリドを試薬に用いる方法が最も適していることを明らかにした。なおこの方法を用いると従来得られなかった種々の白金のシス・アセチリド錯体が容易

に得られることが分り、合成したシスおよびトランス・アセチリド錯体の性質を比較検討した。

この銅アセチリド法で前記錯体[I]の $n=1\sim 4$ を合成し、それらの電子スペクトルから白金を通した共役系、 $\text{---C}\equiv\text{C---Pt---C}\equiv\text{C---}$ が弱いながらも存在することを明らかにした。またこれらのオリゴマー錯体について示差熱天秤による熱分解過程についても若干の知見を得た。

以上藤倉君の論文は、遷移金属原子と共役不飽和系からなるオリゴマーの合成と性質につき、多くの知見を明らかにしたもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。