



Title	カーバメイト金属錯体に関する研究
Author(s)	田中, 晃二
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31440
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)	田 中 晃 二
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 4 9 6 号
学位授与の日付	昭和 50 年 12 月 23 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	カーバメイト金属錯体に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 田中 敏夫 (副査) 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 氷井 利一 教授 園田 昇

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、酸素、イオウ、またはセレンを配位原子としてもつ 5 種のカーバメイト基、すなわち N、N-ジアルキルジチオー、一チオセレノ、一ジセレノ、一モノチオー、および一モノセレノカーバメイトを配位子とする種々の新しい金属錯体を合成し、それらの立体構造、反応性ならびに結合状態についての研究結果をまとめたもので、内容は、緒言と本文 5 章および結論とからなっている。

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、ジメチルスズ (IV) ビス (N, N-ジメチルジチオー、一チオセレノ、および一ジセレノカーバメイト) とジハロゲノアルカンとの反応により、種々の 1, 3-ジカルコゲナシクロアルキル-2-ジメチルイミニウム塩 $[(CH_2)_n \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{Y} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \equiv \text{N} (CH_3)_2]_m^+ [(CH_3)_2 \text{SnZ}_{m+2}]^{m-}$ (XY=SS, SSe, SeSe; n=2, 3, 4; m=1, 2; Z=Cl, Br, I) を合成し、その反応機構を解明するとともに、電子スペクトルの測定から、イミニウムイオンの環構造が大きくなるとともに、陽電荷の非局在化が起こることを明らかにしている。

第 2 章では、モノセレノカーバメイトを配位子にもつ金属錯体としては初めて、数種のジメチルスズ (IV) -N, N-ジアルキルモノセレノカーバメイト錯体の合成に成功している。さらに、この配位子を含めて配位原子が異なる 5 種のカーバメイト基を用いて、系統的にジメチルスズ (IV) 混合カーバメイト錯体を合成し、これまで合成が困難と考えられていた混合キレート金属錯体の単離には配位子の類似性が重要な因子であることを指摘するとともに、配位子交換速度とスズ (IV) -配位子結合の S 性との関連性を述べている。

第 3 章では、種々のビス (第 3 級ホスフィン) ビス (N, N-ジアルキルモノセレノカーバメイト)

ーパラジウム (II) およびー白金 (II), $(\text{PR}_3)_2 \text{M} (\text{SeC} (\text{O}) \text{NR}'_2)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{P} (\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$) を合成し, 赤外線吸収, ^1H および ^{31}P NMR スペクトルなどの測定から, 溶液内においては, 第3級ホスフィンが部分的に解離し, 配位 $\text{C}=\text{O}$ と非配位 $\text{C}=\text{O}$ とが平衡系として共存することを明らかにしている。

第4章では, 数種の第3級ホスフィンービス(N,N-ジエチルモノセレノカーバイト)ーニッケル (II) を合成し, これと一酸化炭素との反応により, 好収率で0価のニッケル錯体, $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ ($\text{L} =$ 第3級ホスフィン), が生成することを明らかにしている。さらに, ニッケルジクロリド, トリフェニルホスフィンおよびメチルメルカプチドから, 上記の0価ニッケル錯体の合成法を確立するとともに, 反応機構を解明している。

第5章では, 数種のカルボニルマンガ (I) カーバメイト $\text{Mn}(\text{CO})_m\text{L}$ ($\text{L} =$ カーバメイト基, $m = 4$ または 5) を合成し, それらの固相熱2量化反応により, 複核マンガ錯体 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ を得ている。さらに, これらの反応における2量化熱および活性化パラメータを決定することにより, 反応の律速段階を明らかにするとともに, 単核ならびに複核錯体の立体構造を解明している。

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, カーバメイトアニオンを配位子とする種々の新しい金属錯体を合成し, それらの立体化学, 化合結合論ならびに反応論的研究をまとめたもので, 以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

カーバメイトスズ (IV) 錯体とジハロゲノアルカンとから, 1,3-ジカルコゲナシクロアルキルー2-ジメチルイミニウム化合物を生成するという興味ある反応を見出し, 生成物の環構造とN原子上の陽電荷の非局在化との関係を明らかにしている。また, これまで合成が困難と考えられていた混合キレートスズ (IV) 錯体を, 配位原子の異なる5種のカーバメイト基を用いて系統的に合成することに成功し, 混合キレートの生成条件を検討するとともに, 溶液内における配位子交換速度とスズ (IV)ー配位子結合のS性との関連性を指摘している。

一方, 種々のモノセレノカーバメイトー金属錯体を初めて合成単離し, それらの溶液内構造を解明するとともに, その錯体の一つである $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}[\text{SeC} (\text{O}) \text{N} (\text{CH}_3)_2]_2$ を中間体とする常温常圧下での $\text{Ni}(\text{O})$ 錯体の合成法を確立している。

さらに, 数種の単核カルボニルマンガ (I) カーバメイトの合成とそれらの固相熱2量化反応による複核錯体の生成反応に対する熱力学的諸量の決定を行い, カーバメイト基の種類により, 反応の活性化パラメータが顕著な影響を受けることを見出している。

以上の結果は, 学術ならびに応用の両面において, 金属錯体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。