



Title	イソシアニドロジウム（I）錯体とモノオレフィンとの付加体におけるオレフィンの回転に関する研究
Author(s)	金島, 節隆
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31497
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、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)	かね 金	しま 島	とき 節	たか 隆
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	3	5	88号
学位授与の日付	昭和51年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科応用化学 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	イソシアニドロジウム(I)錯体とモノオレフィンとの付加 体におけるオレフィンの回転に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫			
	(副査) 教授 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 永井 利一		

論文内容の要旨

本研究は、イソシアニドを配位子として含むロジウム(I)錯体の塩基性が相対的に弱いという観点から、配位的不飽和平面四配位イソシアニドロジウム(I)錯体とモノオレフィンとの反応で得られた五配位オレフィン π 錯体の溶液中における構造およびロジウムとオレフィンとの結合様式について論じたもので、内容は、緒言と本文3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、テトラキス(イソシアニド)ロジウム(I)塩、ビス(イソシアニド)ビス(第三級ホスフィン)ロジウム(I)塩、クロロ(イソシアニド)ビス(第三級ホスフィン)ロジウム(I)錯体とシアノオレフィン(テトラシアノエチレン、フマロニトリル)との付加体を合成し、陽子核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)、赤外線吸収スペクトル(IR)の測定などから、その構造を明らかにしている。その結果、これら付加体は、NMRタイムスケールから見て、立体化学的に *rigid* と *nonrigid* の2種類に分類できることを見出している。さらに、この *nonrigid* 性は、三方両錐構造において、擬回転とオレフィンの配位軸まわりでの回転とが結合した分子内運動により説明できることを明らかにしている。また、この分子運動の起こりやすさは、ロジウム-オレフィン π 結合の強さ(電子効果)ならびに配位子間の立体障害の大きさ(立体効果)に依存することを指摘している。

第2章では、ロジウム(I)錯体とオレフィンとの結合に関する研究をさらに進めるために、アセチルアセトナトビス(イソシアニド)ロジウム(I)錯体とテトラシアノエチレンとの付加体および関連化合物を合成し、第1章で述べた分子内運動のエネルギー障壁に対するイソシアニドおよび第三級ホスフィンの置換基効果について検討している。

第3章では、第2章で研究したロジウム(I)錯体よりも塩基性が強いと考えられるジチオカーバマトビス(イソシアニド)ロジウム(I)錯体を合成し、この錯体と数種のオレフィンとの付加体の溶液中における構造ならびに分子内運動について検討している。また、 ^1H -NMRスペクトルのシグナルの合体温度から分子内運動の活性化自由エネルギーを求めている。その結果、ロジウム-オレフィン π 結合が強くなるとともに、分子内運動のエネルギー障壁は高くなることを明らかにした。

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、イソシアニドロジウム(I)錯体とモノオレフィンとの付加体の溶液中における立体化学ならびに化学結合論をまとめたものである。

すなわち、著者は種々の配位的不飽和平面四配位イソシアニドロジウム(I)錯体と電子吸引性置換基をもつモノオレフィンとの反応により、新しい五配位オレフィン π 錯体を系統的に合成単離することに成功し、それらの溶液内構造を解明している。その結果、これらオレフィン錯体は、立体化学的に *rigid* と *nonrigid* の2種類に分類できることを見出すとともに、この *nonrigid* 性は、三方両錐構造において、擬回転とオレフィンの配位軸まわりでの回転とが結合した分子内運動により説明できることを指摘している。さらに平面四配位イソシアニドロジウム(I)錯体の塩基性は、比較的弱いこと、分子内運動の起こりやすさは、ロジウム-オレフィン π 結合の強さ(電子効果)ならびに配位子間の立体障害の大きさ(立体効果)に依存することを明らかにしている。

以上の結果は、学術ならびに応用の面において、有機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。