



Title	安定なイリドを配位子とするパラジウム（Ⅱ）および白金（Ⅱ）ハライド錯体に関する研究
Author(s)	肥塚, 裕至
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31499
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

【7】

氏名・(本籍)	こえ 肥 塚 裕 至
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 5 9 2 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専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	安定なイリドを配位子とするパラジウム(Ⅱ) および白金(Ⅱ)ハライド錯体に関する研究
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 阿河 利男 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、イリド ($\overset{+}{Z}-\overset{-}{C}$, Z =ヘテロ原子) およびフェナシリドと等電子構造をもつイミン ($\overset{+}{Z}-\overset{-}{N}$) を配位子とするパラジウム(Ⅱ)および白金(Ⅱ)ジハライド錯体の合成とそれらの錯体に対する赤外吸収および陽子核磁気共鳴スペクトルの測定からイリド炭素-金属結合状態ならびにイリド錯体とイミン錯体の性状の比較を論じたもので、緒言と本文四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。

第一章では、安定な硫黄イリドであるメチルフエニルースルホニウム-P-クロロフェナシリド [$\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_5)\overset{+}{S}\text{CHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{P}$] とパラジウム(Ⅱ)および白金(Ⅱ)ジハライドのビスアルキルスフィド錯体との置換反応によりいくつかのイリド錯体を合成し、イリド炭素-金属結合の生成を確認するとともに錯体の構造ならびにイリドのトランス効果を明らかにしている。

第二章では、安定な窒素、リン、ヒ素および硫黄イリド $\overset{+}{Z}-\overset{-}{C}\text{HC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ [$Z=\text{P}-\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$] を配位子とするパラジウム(Ⅱ)および白金(Ⅱ)ジハライド錯体を合成し、その構造を明らかにしている。また、白金核とメチンプロトンとのスピン-スピン結合定数の値からイリド配位子の塩基性の増大に伴い、イリド炭素-金属結合が強くなること、およびその結合の強さは、ハロゲンのシス効果よりも、むしろヘテロ原子上の正電荷とハライドイオンとの静電的相互作用に依存することを明らかにしている。

第三章では、アミンイミド [$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{N}\overset{-}{N}\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$] およびスフィリイミン [$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{S}\overset{-}{N}\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$] の白金(Ⅱ)ジクロリド錯体を合成し、イミンは対応するイリドよりも金属イオンに対する配位能が弱いことを見出している。

第四章では、イリド炭素に二つのシアノ基が結合した硫黄および窒素イリド、 $\overset{+}{Z}-\overset{-}{C}(CN)_2$ [$Z=3-CH_3C_5H_4N$, $(CH_3)_2S$] を配位子とするパラジウム(Ⅱ)ジクロリド錯体を合成し、これらのイリドがニトリル窒素または、硫黄原子による単座配位子として、更に二つのニトリル基による架橋配位子として、金属イオンと相互作用することを明らかにしている。

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、イリドおよびイミンを配位子とする新しいパラジウム(Ⅱ)および白金(Ⅱ)錯体を合成し、それらの立体化学ならびに化学結合論的研究をまとめたものである。

すなわち、著者は安定な種々のフェナシリドを配位子とするパラジウム(Ⅱ)および白金(Ⅱ)ジハライド錯体を合成し、イリド炭素-金属結合の生成を確認するとともに、錯体の構造ならびにイリドのトランス効果を明らかにしている。また、イリド炭素-金属結合の強さは、ハロゲンのシス効果よりむしろイリドのヘテロ原子上の正電荷とハライドイオンとの静電的相互作用に依存することを明らかにしている。

一方、イリド炭素に二つのシアノ基が結合した硫黄および窒素イリドのパラジウム(Ⅱ)錯体を合成し、これらのイリドではイリド炭素からではなく、ニトリル窒素または硫黄原子による単座配位子として、更に二つのニトリル基による架橋配位子として金属イオンと相互作用することを見出している。

さらに、フェナシリドと等電子構造を有するイミンは、対応するイリドよりも金属イオンに対する配位能が弱い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。