

Title	ニトロオキシドを配位子とするパラジウム錯体に関する研究
Author(s)	奥中, 正昭
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31648
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	おく 奥	なか 中	まさ 正	あき 昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	3914	号	
学位授与の日付	昭和52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	ニトロオキシドを配位子とするパラジウム錯体に関する研究			
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	大河原六郎	教授	塩川 二郎
	教授	戸倉仁一郎	教授	永井 利一
			教授	庄野 利之
			教授	三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、安定なニトロオキシドラジカルを配位子とする数種のパラジウム(Ⅱ)錯体を合成し、それらの立体化学ならびに反応性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4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、ジ第3ブチルニトロオキシドアニオン、 Bu_2^tNO^- を配位子とするパラジウム複核錯体 $[\text{PdCl}(\text{Bu}_2^t\text{NO})]_2$ とプロキラルな配位子であるフェナシド、 $\text{ZCHC}(\text{O})\text{Ph}$ ($\text{Z}=\text{Ph}_2\text{MeP}$, Ph_3P , Ph_3As , Me_2S)との反応により単核錯体 $\text{PdCl}(\text{Bu}_2^t\text{NO})\text{L}$ ($\text{L}=\text{フェナシド}$)を合成し、その $^1\text{HNMR}$ および赤外吸収スペクトルの測定から、 Bu_2^tNO^- アニオンは酸素、窒素両原子からパラジウムに配位し、特異な三員環を形成することを明らかにしている。

第2章では、 Bu_2^tNO^- アニオンと中性配位子とをあわせもつ数種のパラジウム錯体、 $\text{PdX}(\text{Bu}_2^t\text{NO})\text{-L}$ ($\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}$, $(\text{PhO})_3\text{P}$, Ph_3As ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I)を合成している。さらにこれらの錯体と過剰の中性配位子、 Ph_3P , $(\text{PhO})_3\text{P}$ または Ph_3As との反応により、低原子価パラジウム錯体 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, $\text{Pd}[(\text{PhO})_3\text{P}]_3$, $[\text{PdCl}(\text{Ph}_3\text{As})_2]_n$ を単離することに成功している。また、その際に Bu_2^tNO^- アニオンが酸化され、 $\text{Bu}_2^t\text{NO}\cdot$ ラジカルが生成することをESRスペクトルから明らかにしている。

第3章では、中性2座配位子と Bu_2^tNO^- アニオン配位子とをあわせもつカチオン性パラジウム(Ⅱ)錯体 $[\text{Pd}(\text{Bu}_2^t\text{NO})(\text{L-L})\text{X}]$ ($\text{L-L}=2$, 2'-ピピリジン, 1, 10-フェナントロリン, N-置換2-ピコリアルジミン, ビス(トリフェニルホスフィン); $\text{X}^-=\text{ClO}_4^-$, Ph_4B^-)を合成し、その立体構造を $^1\text{HNMR}$ スペクトルから明らかにしている。その結果、これらの錯体の立体構造は第3ブチル

基と隣接配位子との立体反発によって著しく影響されることを見出している。また、このカチオン性錯体においては、パラジウム-ニトロオキシド結合が中性錯体におけるよりも安定化されていること、さらに $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{NO})(\text{L}-\text{L})]\text{ClO}_4$ ($\text{L}-\text{L}=2, 2'$ -ビピリジン)はジアルキルジスルフィド R_2SSR と酸化還元反応をして、チオアルコキシ基で架橋された複核錯体 $[\text{Pd}(\text{L}-\text{L})\text{SR}]_2(\text{ClO}_4)_2$ と $\text{Bu}_2\text{NO}\cdot$ ラジカルとが生成することを見出している。

第4章では、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンニトロオキシドラジカル, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}\cdot$ ($\text{TMPNO}\cdot$)と塩化パラジウム(II)との反応により、 TMPNO^- アニオンを含む錯体 $[\text{PdCl}(\text{TMPNO})]_2$ とともに、 TMPNO^+ カチオンを含む錯体 $[\text{TMPNO}^+]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ を単離することに成功している。さらに $[\text{PdCl}(\text{TMPNO})]_2$ とジメチルスルホニウムフェナシリドあるいは、トリフェニルホスフィン(L)との反応より、単核錯体 $\text{PdCl}(\text{TMPNO})(\text{L})$ を合成している。これらの錯体において、 TMPNO^- アニオンは酸素、窒素両原子からパラジウムに配位することを ^1H NMRおよび赤外線吸収スペクトルから明らかにしている。また、 TMPNO^+ カチオンの $\text{N}=\text{O}^+$ 結合にアセトン分子が容易に付加し、 N -アセトニル-N-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニウムカチオン $(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_9\text{N}^+(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ が生成することを見出している。

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、ニトロオキシドを配位子とする種々の新しいパラジウム錯体を合成し、それらの立体化学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。

第3ブチルニトロオキシドアニオンとキラルなフェナシリドとを配位子とするパラジウム(II)錯体、 $\text{PdCl}(\text{Bu}_2\text{NO})(\text{ZCHC}(\text{O})\text{Ph})$, ($\text{Z}=\text{Ph}_2\text{MeP}, \text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{As}, \text{Me}_2\text{S}$)において、 Bu_2NO^- アニオンは酸素、窒素両原子からパラジウムに配位し、特異な三員環を形成することを明らかにしている。

また、 Bu_2NO^- アニオンと中性配位子とをあわせもつ数種のパラジウム錯体、 $\text{PdX}(\text{Bu}_2\text{NO})(\text{L})$ ($\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}, (\text{PhO})_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{As}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)を合成し、これらの錯体と過剰の中性配位子との反応により低原子価パラジウム錯体が得られるという興味ある反応を見出すとともに、反応機構を明らかにしている。

さらに、中性2座配位子と Bu_2NO^- アニオン配位子とをあわせもつカチオン性パラジウム(II)錯体、 $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{NO})(\text{L}-\text{L})]\text{X}$ ($\text{L}-\text{L}=2, 2'$ -ビピリジン, 1, 10-フェナントロリンなど)を合成し、これらの錯体の立体構造は第3ブチル基と隣接配位子との立体反発によって著しく影響されることを明らかにするとともに、このカチオン性錯体におけるニトロオキシド-パラジウム結合の反応性について検討している。

また、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンニトロオキシドアニオン(TMPNO^-)を配位子とする初めての錯体 $[\text{PdCl}(\text{TMPNO})]_2$ 、およびその誘導体、 $\text{PdCl}(\text{TMPNO})(\text{L})$ ($\text{L}=\text{ジメチルスルホニウ}$

ムフェナシリド, トリフェニルホスフィン)の合成に成功し, TMPNO^- アニオンは, 酸素, 窒素両原子からパラジウムに配位することを明らかにしている。一方, TMPNO^+ カチオンを含む錯体, $[\text{TMPNO}^+]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ を単離し, さらに, その TMPNO^+ カチオンの $\text{N}=\text{O}^+$ 結合にアセトン分子が容易に付加することを見出している。

以上の結果は, 金属錯体化学の分野において学術的のみならず応用面においても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