

Title	低原子価遷移金属錯体に対する種々の分子の酸化的付加反応に関する研究
Author(s)	桑江, 良昇
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32198
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)	桑江良昇
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4596 号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 24 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	低原子価遷移金属錯体に対する種々の分子の酸化的付加反応 に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫 教授 塩川 二郎 教授 岡原 光男 教授 吉川 彰一 教授 田村 英雄 教授 永井 利一 教授 庄野 利之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、触媒反応における活性種として重要な低原子価ルテニウム (O) およびロジウム (I) 錯体への種々の分子の酸化的付加反応によって得られる付加体の立体化学ならびに付加反応の機構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成っている。

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、数種のルテニウム (O) - オレフィン錯体 $\text{Ru}(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ (オレフィン) ($\text{X} = \text{カルボニル}$ または イソシアニド ; オレフィン = フマロニトリル, マレオニトリル, フマル酸ジメチル, 無水マレイン酸, テトラフルオルエチレン) を合成し, それらの陽子核磁気共鳴スペクトルの解析を行うことにより, $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (フマロニトリル) および (マレオニトリル) は比較的高温の溶液内において non-rigid な性質を示すことを見出している。また, 他のオレフィン錯体が rigid な構造として存在することを明らかにするとともに rigid 性のちがいは配位子 X およびオレフィンの立体的または電子的効果によるものであることを結論している。さらに, オレフィンがテトラフルオルエチレンの場合は, ルテナシクロペンタン環を含む錯体 $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2[(\text{CF}_2)_4]$ が生成するという興味ある反応を見出している。

第 2 章では, ジチオカーバマトビス (イソシアニド) ロジウム (I) 錯体 $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC})_2$ に対するヨウ素分子の酸化的付加反応に関する速度論的研究をストップドフロー分光光度法を用いて行っている。その結果, ジチオカーバマト基のイオウ原子にヨウ素分子が付加することにより形成される電荷移動錯体が迅速にシス付加体に変化し, 続いてトランス付加体へ異性化する機構で反応が進行することを明らかにしている。

第3章では、テトラキス(イソシアニド)ロジウム(I)錯体 $[\text{RhL}_4]\text{ClO}_4$ ($L=2, 4, 6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{NC}$ または $t\text{-BuNC}$) に対するヨウ素の酸化的付加反応に関する速度論的研究をストップフロー・高速走査分光光度法を用いて行い、シス付加体を經由してトランス付加体を与える機構で反応が進行することを示している。

第4章では、テトラキス(イソシアニド)ロジウム(I)錯体 $[\text{Rh}(t\text{-BuNC})_4]\text{ClO}_4$ 、トリフェニルハロゲノスズ(IV) Ph_3SnX ($X=\text{Cl}$ または Br)、およびそれらの1:1付加体であるトランス- $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{X}(t\text{-BuNC})_4]\text{ClO}_4$ が溶液内において平衡混合物として存在することを明らかにするとともに、分光光度法によってこの平衡反応の速度論的研究を行っている。正反応および逆反応について得られた結果の解析から、付加反応は大きい極性をもつ三中心遷移状態を経て進行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、ルテニウム(O)およびロジウム(I)錯体への種々の分子の酸化的付加反応によって得られる付加体の立体化学ならびに付加反応の機構に関する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。

数種のルテニウム(O)一オレフィン錯体 $\text{Ru}(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ (オレフィン) ($X=\text{カルボニル}$ または イソシアニド) を合成し、これらの錯体の溶液内構造を解明するとともに、テトラフルオールエチレン付加体 $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2[(\text{CF}_2)_4]$ がルテナシクロペンタン環を含む構造をとることを示している。

また、二つの型のロジウム(I)錯体 $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC})_2$ および $[\text{RhL}_4]\text{-ClO}_4$ ($L=2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC}$ または $t\text{-BuNC}$) に対するヨウ素分子の酸化的付加反応の速度論的研究をストップフロー分光光度法によって行い、反応機構を解明している。

さらに、テトラキス(イソシアニド)ロジウム(I)錯体 $[\text{Rh}(t\text{-BuNC})_4]\text{ClO}_4$ 、トリフェニルハロゲノスズ(VI) Ph_3SnX ($X=\text{Cl}$ または Br)、およびそれらの1:1付加体が溶液内において平衡混合物として存在することを明らかにするとともに、この平衡反応の速度論的研究を行い、遷移状態において生成する活性錯合体の構造を明らかにしている。

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。