



Title	高分子に結合した貴金属錯体の調製と触媒作用に関する研究
Author(s)	寺澤, 正己
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32228
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)	寺 澤 正 己
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 6 3 7 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 24 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学 位 論 文 題 目	高分子に結合した貴金属錯体の調製と触媒作用に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 寺西士一郎 (副査) 教 授 結城 平明 教 授 大竹 伝雄 教 授 笛野 高之 助教授 今中 利信

論 文 内 容 の 要 旨

有機化学反応にて特異な反応性と高い活性および選択性をもつ均一系遷移金属錯体触媒を実用触媒として有効利用するために、錯体触媒の不均一化を試み、高分子結合金属錯体の調製および触媒作用について研究した。

高分子結合金属錯体として、ホスフィン化ポリスチレン ($\mathcal{P}$) に結合した $\mathcal{P}$ -PdCl₂ (1), [$\mathcal{P}$ -PdCl]⁺BF₄⁻ (2), $\mathcal{P}$ -Pd⁰-PPh₃ (3), $\mathcal{P}$ -RhCl₂ (4) およびアミノ化ポリスチレン ($\mathcal{N}$) に結合した $\mathcal{N}$ -PdCl₂ (5) を合成し、各種分光器を用いて物性を明らかにした。これらの錯体は、金属ハロゲン化合物から容易に合成され、又配位不飽和であり、高分子効果によって安定化を受けている。高分子配位子の利用は、錯体分子の固定化に加え、可溶性錯体の合成では得られ難い配位不飽和錯体の生成および不安定錯体種の安定化の効果を及ぼすことを明らかにした。

これらの錯体は触媒として、錯体 1 は共役ジエンのモノエンへの、およびアセチレンのオレフィンへの選択的水素化反応、あるいはアセチレンとハロゲン化アソルの共二量化反応に対して、錯体 2 はスチレンとオレフィンの共低重合反応に対して、錯体 3 は炭素-炭素結合形成反応および共役ジエンのテロメリ化反応に対して、更に錯体 4 はオレフィンの水素化反応に優れた触媒能を示した。これらの反応について合成的および機構的観点から詳細に研究し、それらの触媒作用について明らかにした。

高分子結合金属錯体の表面における錯体形成反応について明らかにするために、X線光電子スペクトルを用いて錯体 5 の表面組成を分析し、錯体形成反応について重要な知見を得た。

論文の審査結果の要旨

本論文は、均一系遷移金属錯体を実用触媒として有効利用するため、錯体の固体化を試み、高分子金属錯体の調製およびその触媒作用について研究したものである。ホスフィン化ポリスチレンに結合したpd, Rh 錯体を合成し、各種の分光器を用いてこれらの物性を明確にした。その特徴は、金属ハロゲン化物から容易に合成されること、また高分子配位子の利用により、可溶性錯体の合成では得難い配位不飽和の錯体を生成すること、不安定錯体種の安定化の効果を生ずることを明確にした。ついでこれらの錯体を用いて選択的水素化反応、共二量化反応、炭素-炭素結合形成反応およびテロメリ化反応について合成化学的、機構論的観点より詳細に研究し、その触媒作用について明らかにしたものである。以上の結果は触媒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。