

Title	トリアルキルホスフィンを配位子とするロジウムI価ヒドリド錯体に関する研究
Author(s)	岡野, 多門
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32829
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)	岡野多鶴
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5107 号
学位授与の日付	昭和 55 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	トリアルキルホスフィンを配位子とするロジウム I 価ヒドリド錯体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大塚齋之助 (副査) 教授 結城 平明 教授 寺西士一郎 教授 村稿 俊一 教授 中村 晃

論 文 内 容 の 要 旨

トリアルキルホスフィンを配位子とする Rh(I) ヒドリド錯体は高い反応性が予想されるにもかかわらず全く研究されていなかった。本研究で、 RhCl_3 をホスフィン ($L(\text{cone angle}) = \text{P}(\text{t-Bu})_3 (182^\circ)$, $\text{PPh}(\text{t-Bu})_2 (170^\circ)$, $\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3 (170^\circ)$, $\text{P}(\text{i-Pr})_3 (165^\circ)$, $\text{PEt}_3 (132^\circ)$) 存在下 Na-Hg で還元すると RhHL_2 (1), $\text{trans-RhH}(\text{N}_2)\text{L}_2$ (2), $(\text{RhHL}_2)_2(\mu\text{-N}_2)$ (3), $(\text{RhHL}_2)_2$ (4), RhHL_3 (5), RhHL_4 (6) が生成する事を見出した。cone angle が 170° 以上のホスフィンは Ar 下では 1 の型, N_2 下では 2, 3 の型の錯体を与える。 $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ は 2, 3 だけでなく 5 の型の錯体も与える。しかし 3 配位錯体は与えずその 2 量体 (4) を与える。 PEt_3 は 5, 6 で存在しその解離定数は 1.1×10^{-1} であった。嵩高い配位子をもつこれらの錯体は配位的不飽和に成り易く、 H_2 , CO , CO_2 , ニトリル, オレフィン等に対し高い反応性を示す。例えば、水存在下で CO_2 を還元し $\text{Rh}(\text{CO})\text{-}(\text{CO}_3\text{H})\text{L}_2$ を与える。又、これらの錯体は強い電子供与性のホスフィンとヒドリド配位子をもつため強い求核性を示す。このため、弱酸性の N-H, O-H 基をもつ化合物と容易に酸化的付加反応を起す。この反応を応用するとアミン、アルコールの脱水素反応を触媒的に行う事ができる。この逆反応であるニトリル、ケトン水素添加反応の触媒としても有効である。C-H 結合及び水も酸化的付加するため、 D_2O による芳香族及び活性水素化合物の D 化反応の触媒ともなる。これらのヒドリド錯体と水との付加物はヒドロキシアニオンを生成するため NaOH より強い塩基性を示す。この性質を利用し、Water-Gas Shift 反応の触媒として用いた結果、これらのヒドリド錯体は非常に高い触媒活性を示した。さらに本研究では、ヒドリド錯体と水、 CO , CO_2 との量論反応を詳しく検討しその反応機構を明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文はロジウム I 価ヒドリドトリアルキルフィン錯体の合成、構造ならびに反応性について明かにしたものである。まず、 RhCl_3 をトリアルキルホスフィン (PR_3 で表わす) 存在下で還元して得られる $\text{RhH}(\text{PR}_3)_n$ 錯体において、 PR_3 の立体的高さによって $n = 2$ (三配位)、3 (四配位)、4 (五配位) が得られること、あるいは窒素錯体、トランス- $\text{RhH}(\text{N}_2)\text{L}_2$ 、 $(\text{RhHL}_2)_2(\mu\text{-N}_2)$ も得られることを示した。これらの溶液のスペクトル測定から嵩高い PR_3 によって配位的不飽和な錯体 (三ないし四配位) の生成を定量的に確めた後、水素、一酸化炭素、水、炭酸ガスなどの小分子との反応を調べた。又強い電子供与性のホスフィン配位子による求核性を利用して弱酸のアミン (N-H)、アルコール (O-H) の酸化的付加を実現できることを示した。以上の反応性に関する知見から、これらのロジウム錯体がアミン、アルコールの脱水素触媒になること、その逆反応であるニトリル、ケトンの水素添加の触媒になることを見出した。さらに、芳香族 (C-H)、水の酸化的付加を利用して、 D_2O による芳香族炭化水素の重水素化の触媒になることも認めた。最も目ざましい特性としては水分子を付加して強塩基性ヒドロキシ錯体を生成することであり、これを利用して水性ガス移動反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) を効率よく行わせることに成功している。このように本論文は新しい機能をもつロジウム錯体を開発したものであり、学位論文として価値あるものと認める。