



Title	STERIC EFFECT OF SUBSTITUENTS IN DIENE, ALLYL AND ALKYNE LIGANDS ON THE MOLECULAR STRUCTURES OF NOVEL EARLY TRANSITION METAL COMPLEXES
Author(s)	陳, 杰
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37287
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)	陳	杰	
学位の種類	工学	博士	
学位記番号	第 9724	号	
学位授与の日付	平成3年3月26日		
学位授与の要件	工学研究科 應用精密化学専攻		
学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	STERIC EFFECT OF SUBSTITUENTS IN DIENE, ALLYL AND ALKYNE LIGANDS ON THE MOLECULAR STRUCTURES OF NOVEL EARLY TRANSITION METAL COMPLEXES (特異な前周期遷移金属錯体の分子構造におけるジエン、アリル及びアルキン配位子の置換基の立体効果)		
(主査)			
論文審査委員	教授 笠井 暢民	教授 松田 治和	教授 園田 昇
	教授 村井 真二	教授 大城 芳樹	教授 竹本 喜一
	教授 林 晃一郎		

論文内容の要旨

本論文は最も基本的な有機基質である。ジエン、アリル及びアルキンなどを配位子とする、一連のチタン及びニオブ錯体のX線構造解析を基に、これら基質の触媒反応活性種解明の基礎となる新しい構造化学的知見について述べたもので、緒論、本論三章及び結論からなっている。

緒論では、本研究の背景とその目的及び意義について述べている。特に4A、5A族前周期遷移金属と基本的な有機基質との錯体について、金属-配位子間の様々な結合様式及び基質の不飽和結合に対する位置、立体選択性的反応に関するこれまでの研究例を紹介している。さらに本研究の概略について述べている。

第一章では、チタン-ジエン錯体の構造を初めてX線回折法により決定し、また、モノジエン錯体の特徴的な分子構造を検討している。X線結晶構造解析の結果に基づいて、ジエンの配位構造を決定する要因として、ジエンの置換基の有無及びその位置の影響を調べ、また、配位環境の違いによる η^4 -メタラシクロ-3-ペンテン構造からジエン配位構造に変るジエン配位子のチタン原子への配位構造を詳細に検討している。

第二章では、これまでほとんど構造解析の報告例のない低原子価チタン(III)錯体について、一連の置換アリル基を配位子とする錯体のX線構造解析を行っている。得られた分子構造を詳細に比較し、アリル基のメチル置換基とシクロペンタジエニル配位子との立体反発の違いと、アリル配位子の配位構造の違いとの関連を追求している。すなわち、アリル配位子の配位構造の特徴を、これまでに構造解析された主な金属-アリル錯体のbent angle (θ)とbite angle (β)について詳細に比較、検討している。

第三章では、一連の置換アルキンを配位子とするニオブ錯体のX線構造解析を行い、エチルニオブ-

アルキン錯体ではエチル基の α 炭素の水素原子とニオブとの agostic 相互作用を検討している。また、ヒドリドー t -ブチルアセチレン錯体及びヒドリドートリメチルシリルアセチレン錯体の立体化学及び詳しい構造パラメーターを求めている。

結論では、以上の研究成果をまとめ、X線構造解析以外の方法では困難な、複雑な有機金属錯体の構造決定と金属-配位子間の結合様式について詳細に述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文はX線結晶構造解析によるジェン、アリル及びアルキンなどの基本的な有機基質を配位子とする、一連のチタン及びニオブ錯体の分子構造を詳細に求ることにより、触媒反応活性種に関する新しい構造化学的知見をまとめたものである。その成果を要約すると次の通りである。

- 1) チタン-ジエン錯体の分子構造を初めてX線回折法により決定し、その結果、モノジエン錯体では初めての prone 構造を見出している。
 - 2) 又、ジエンの配位構造を決定する要因として、ジエンの置換基の有無及び位置が重要であり、無置換あるいは1, 4-位に置換基がある場合には prone 構造、2, 3-位に置換基がある場合には supine 構造をとることを明らかにしている。
 - 3) さらに、ジエン配位子のチタン原子への配位構造は、配位環境の違いによって η^4 -メタラシクロ-3-ペンテン構造からジエン配位構造に容易に変り得ることを明らかにしている。
 - 4) ついで、これまでほとんど構造解析の報告例のない低原子価チタン(III)錯体について、一連の置換アリル基を配位子とする錯体のX線構造解析を行ない、得られた分子構造を詳細に比較し、アリル基のメチル置換基とシクロペンタジエニル配位子との立体反発の違いに基づく立体効果のため、アリル配位子の配位構造が顕著な影響を受けることを見出している。
 - 5) この様なアリル配位子の配位構造の特徴は他の構造パラメーターの違いにも反映し、これまでに解析された主な金属-アリル錯体の bent angle (θ) と bite angle (β) について詳細に比較した結果、前周期遷移金属錯体では、bent angle が大きく、同時に bite angle が小さいという特徴を見出している。
 - 6) さらに、一連の置換アルキンを配位子とするニオブ錯体のX線構造解析を行い、エチルニオブ-アルキン錯体ではエチル基の α 炭素の水素原子とニオブとの agostic 相互作用を初めて結晶構造中で確認している。
 - 7) なお、ヒドリドー t -ブチルアセチレン錯体及びヒドリドートリメチルシリルアセチレン錯体の立体化学及び詳しい構造パラメーターを明らかにしている。
- 以上の様に、本論文は構造化学、有機金属化学、触媒化学、並びに合成化学に貢献するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。