

Title	パラジウム及び白金をアセチレンで架橋した複核錯体の合成と反応に関する研究
Author(s)	鬼塚, 清孝
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38034
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	鬼塚清孝
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10121 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 有機化学専攻
学位論文名	パラジウム及び白金をアセチレンで架橋した複核錯体の合成と反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 成年 (副査) 教授 村田 一郎 教授 植田 育男 教授 中村 晃

論文内容の要旨

遷移金属複核錯体は、金属間相互作用や協同作用により、単核錯体とは異なる反応性を示すことが期待され、また固体触媒表面の最も単純化したモデル化合物として注目を集めている。中でも、不飽和炭化水素で架橋した複核錯体は共役系を通して強い相互作用もつと考えられ、その反応性には興味を持たれる。

そこで、本研究ではアセチレン架橋複核錯体、特に最も短い共役系であるアセチレン一つで架橋された μ -エチンジイル複核錯体が特異な反応性を示すことに着目して、新規な μ -エチンジイル複核錯体の合成と反応について検討を行い、以下のような結果を得た。

1. 既知の μ -エチンジイル複核錯体のほとんどが同核錯体であることから、異なる金属をアセチレン一つで架橋した μ -エチンジイル複核錯体の合成について検討したところ、ニッケルとパラジウムの組合せ及びパラジウムと白金の組合せで異核 μ -エチンジイル複核錯体を合成することに成功した。
2. 種々のアセチレンで架橋したパラジウムや白金の複核錯体と 4, 4'-ビピリジン誘導体をヘキサフルオロリン酸カリウム存在下で反応させることにより金属カチオンが直線状に規則的に配列した多核錯体を合成することができた。NMR スペクトル等で合成した多核錯体の重合度と構造について考察した。また、この多核錯体は塩化メチレン濃厚溶液中でリオトロピック液晶を形成し、溶液中でも剛直な直線状構造をとっていることが確認された。
3. μ -エチンジイルパラジウム複核錯体へのイソシアニド挿入反応についてその機構的な面から検討した結果、イソシアニドが配位したカチオン性複核錯体を經由して反応が進行することを明らかにし、 ^{31}P -NMR による反応の追跡や種々の錯体反応からイソシアニド挿入反応の機構を推定した。

また、 μ -ブチルイソシアニドが配位したカチオン性複核錯体についてはX線結晶構造解析によって、その構造を決定した。

4. 白金とパラジウムを含む異核 μ -エチンジイル複核錯体に2当量のイソシアニドを反応させると選択的にパラジウム-炭素結合間に2分子のイソシアニドが挿入した生物が得られた。さらに、過剰のイソシアニドを反応させるとイソシアニドがパラジウム炭素間に連続的に挿入してイソシアニドポリマー錯体が生成することを見だし、単分散に近い重合体やブロック共重合体を得られることなどから、本反応がリビング重合であることも明らかにした。
5. μ -エチンジイル白金複核錯体にテトラシアノエチレンを反応させると、電荷移動錯体を経て μ -2,3-ブタジエンジイル錯体を生成する事を見いだした。 μ -ブタジエンジイル錯体の構造はX線結晶構造解析によって決定した。一方、共役アセチレン架橋複核錯体はテトラシアノエチレンとの反応によって、単核アセチリド錯体と同様なブタジエニル錯体を生成することがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、共役系で架橋した新規な複核遷移金属錯体の合成とその金属間の強い相互作用を反映した新規な反応性についての研究結果がまとめられたものである。イソシアニドのリビング重合に活性を示すことやその重合が金属間への選択的な挿入により進行することなど、複核錯体に特徴的且つ極めて興味ある性質を明らかにした研究結果として意義深く、よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。