

氏 名 千 村 康 夫
学位の種類 工 学 博 士

学位記番号 論 工 博 第 997 号

学位授与の日付 昭 和 52 年 7 月 23 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 **Studies on the Properties of Dioxygen Complexes of High Valent Transition Metals**

(高原子価遷移金属の酸素錯体の性質に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 武 上 善 信 教 授 鍵 谷 勤

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は遷移金属錯体による酸化反応の中間活性種である酸素錯体の挙動について実験的に研究し、その反応性あるいは構造についての知見をえたもので2部9章と総括からなっている。

第1部では均一系におけるバナジウムあるいはチタニウムの錯体によるホスフィンの酸化反応における中間活性種としての酸素錯体の挙動について研究している。第1章は緒論で、低原子価遷移金属の酸素錯体については従来比較的良好に研究されているが、高原子価遷移金属のそれについてはほとんど研究がなく、その反応性については知られていないことを指摘している。第2章ではアセトニトリル溶媒中で TiCl_3 によるトリフェニルホスフィン (PPh_3) の酸化を行っており、 TiCl_3 は酸化反応条件で速やかに酸化され、比較的安定な $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}-\text{TiCl}_3$ になるが、これ自身の酸化反応における触媒活性は小さく、むしろその前駆体である $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}_2-\text{TiCl}_3$ あるいは $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}$ などの酸素錯体が活性中間体となって PPh_3 のトリフェニルホスフィンオキサイド (OPPh_3) への速やかな酸化が起っていることを示した。第3章はアセトニトリルおよびピリジン溶媒中でのバナジウム化合物 VX_3 ($\text{X}=\text{NCS}, \text{Cl}, \text{Br}$) による PPh_3 の酸化反応についての研究結果であり、酸素吸収初速度 ro は $\text{NCS} < \text{Cl} < \text{Br}$ の順に速くなり、 TBr_3 の場合以外は

$$ro = a[\text{VX}_3][\text{O}_2]\{1 - c/(b + [\text{PPh}_3])\}$$

なる速度式が良く実験結果に適合した。この速度式は前段の平衡過程によって生成する活性な酸素錯体 $\text{VX}_3(\text{O}_2)$ が PPh_3 を酸化する過程と $\text{VX}_3(\text{O}_2)$ が不活性な VOX_2 に変化する過程とが並起するとして導かれた。この $\text{VX}_3(\text{O}_2)$ の PPh_3 酸化活性は低原子価VIII族遷移金属の酸素錯体、たとえば $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$ の活性よりも大であった。またホスフィンの種類を変えると塩基性の異なるもの程 $\text{VX}_3(\text{O}_2)$ と反応し易いことも示された。第4章ではテトラヒドロフラン (THF) 溶媒中での VCl_4 、 VX_3 および VOX_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) による PPh_3 の酸化反応について研究している。THF 中では VCl_4 、 VOCl_3 は共に速やかに PPh_3 と反応して定量的に VCl_3 まで還元され、これが PPh_3 の酸素酸化の触媒とし

て働らくこと、ならびに溶媒である THF は弱い乍ら VX_3 と $VX_3(THF)_3$ なる錯体を生成し、 PPh_3 量の少ない条件では THF の酸化も並起することを認めた。この場合の酸素吸収速度は不安定な中間酸素錯体 $VX_3(THF)_n(O_2)$ ($n=1$ または 2) を経る機構で説明された。

第2部では均一系において不安定であった酸素錯体を安定化するため、ポリマーあるいはシリカゲルに配位担持させた遷移金属錯体を合成し、これの酸素錯体の性質について研究している。第1章は緒論である。第2章ではジビニルベンゼンを架橋剤とするスチレンとフェニルスチリルホスフィンあるいはビニルピリジンとの共重合物を担体とし、これに $NiBr(PPh_3)_3$ あるいは $Ni(Salen)$ を配位させた固定化錯体を新しく合成し、その ESR スペクトルが均一系における $Ni(II)$ 錯体のそれに近似しており、これに酸素を反応させるとするとい ESR シグナルが現われ、これは $Ni(II)-O_2^-$ なる結合を含む酸素錯体のそれに対応することを示した。この酸素錯体は低温度で安定であり、特に配位子に PPh_3 を含まない $Ni(Salen)$ 錯体の場合は、その30%が酸素錯体を与えることを認めた。第3章ではスチレンとビニルピリジンとの共重合物に $TiCl_3$ を配位担持させたピリジル配位子を含む固定化錯体を合成し、その ESR スペクトルの g 値に対するポリマー中のピリジル基 (pyr) の濃度、架橋の有無、合成時に用いた溶媒 (L) の種類などの影響から $TiCl_3(pyr)_n L_{3-n}$ ($n=1, 2, 3$) なる固定化錯体が生成していることを示した。これを酸素処理すると酸化チタニウム上の O_2^- の ESR スペクトルと相似のスペクトルを示す $Ti(IV)-O_2^-$ を含む3種の酸素錯体 α , β , γ が生成し、これらの ESR スペクトルの g 値と合成条件との関連を検討した結果、 α , β , γ の順に (pyr) の少ない酸素錯体であることを明らかにした。第4章では平面型シッフ塩基 (Salen) あるいは (acetylacetonimine) を配位させた新しい $Ti(III)$ 錯体を前章におけると同様のビニルピリジンポリマーあるいはシリカゲルに固定化し、これらの固定化錯体からは一種類の酸素錯体が収率よくえられ、特にシリカゲル担持錯体からは90%以上の高収率で酸素錯体が生成することを見出した。第5章では前2章で合成されたポリマーあるいはシリカゲル担持チタニウム酸素錯体 ($Ti(IV)-O_2^-$) の反応について検討しており、室温で CO , CO_2 とは反応せず、 SO_2 は O_2 を置換して $Ti(IV)-SO_2^-$ を生成するが、オレフィンとは反応して例えば *trans*-2-ブテンからはメチルエチルケントが生成した。これらの結果から Pt, Ni など低原子価金属の酸素錯体が求核性を有するのに反し、Ti, V など高原子価金属の酸素錯体は求電子的性格を示し、求核試薬とより容易に反応することを明らかにした。総括はこれらの結果の概要を述べたものである。

論文審査の結果の要旨

低原子価金属の酸素錯体についてはかなり研究されているが、酸化反応において重要な役割をすることと思われる高原子価金属の酸素錯体についてはその性質がほとんど知られていない。本論文は Ti, V など高原子価金属の錯体を用いる均一系酸化反応における活性中間体としての酸素錯体の反応性を究明する外、これら錯体をポリマーあるいはシリカゲルに配位固定化させることにより、その酸素錯体を安定化し、その構造を明らかにするとともにその反応についても研究したもので、えられた主な成果は次のようなものである。

1. 均一系におけるトリフェニルホスフィン (PPh_3) の酸化において、 $TiCl_3$ による酸化の活性中

間体は比較的安定な錯体 $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}-\text{TiCl}_3$ の前駆体である Cl_3TiO_2 , $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{O}_2-\text{TiCl}_3$ あるいは Cl_3TiO などの酸素錯体であることを示し, VX_3 ($\text{X}=\text{NCS}, \text{Cl}, \text{Br}$) による酸化では, その酸化活性が $\text{NCS}<\text{Cl}<\text{Br}$ の順に大きくなり, 活性中間体は $\text{VX}_3(\text{O}_2)$ なる酸素錯体であり, この酸化活性は低原子価金属の酸素錯体, 例えば $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$ の活性より大であることを見出した。

2. スチレンとフェニルスチルホスフィンあるいはビニルピリジンの共重合体に $\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3$ あるいは $\text{Ni}(\text{Salen})$ 錯体を配位固定化した錯体を新しく合成し, これより酸素錯体が収率よくえられることを明らかにした。

3. スチレンとビニルピリジンの共重合体あるいはシリカゲルに TiCl_3 あるいは $\text{Ti}(\text{Salen})$ などを配位担持させた錯体を新規に合成し, これらより収率よくその酸素錯体をえた。特にシリカゲル担持 $\text{Ti}(\text{Salen})$ 錯体からは90%以上の高収率で酸素錯体が生成することを明らかにした。

4. これらポリマーあるいはシリカゲルに配位担持させた酸素錯体 $\text{Ti}(\text{IV})-\text{O}_2^-$ の反応性を調べ種々のオレフィンからケトンを生成することを見出し, Pt, Ni など低原子価金属の酸素錯体とは異なり, 高原子価金属の酸素錯体は求核性試薬とより容易に反応することを明らかにした。

これを要するに本論文は高原子価遷移金属錯体の酸化反応における挙動について多くの新知見を加えると共に, その酸素錯体の特性を明確にしたものであって, 学術上, 実用上寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。