



Title	トランスービス（トリアルキルホスフィン）パラジウム2価錯体とアセチレン類の錯体反応と触媒反応に関する研究
Author(s)	任田, 康夫
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/24447">https://hdl.handle.net/11094/24447</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	任由康夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第4534号
学位授与の日付	昭和54年3月24日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	トランス-ビス(トリアルキルホスフィン)パラジウム2価錯体と アセチレン類の錯体反応と触媒反応に関する研究
論文審査委員	(主査)教授 萩原信衛 教授 中川正澄 教授 三角莊一

### 論文内容の要旨

本論文は7章より成り、第1章から第3章までは触媒反応開発の基礎としてトランス-ビス(トリアルキルホスフィン)アルキルパラジウム2価錯体のパラジウム-炭素 $\sigma$ 結合の開裂反応を錯体化学的に研究した結果について、第4章から第6章までは上記の錯体を用いた二、三の触媒反応について述べてある。第7章では上記の金属錯体のマススペクトルと錯体の構造および反応性との関係について述べてある。以下に各章ごとの内容を記す。

第1章 トランス-ビス(トリアルキルホスフィン)ジアルキルパラジウム2価錯体が $\pi$ -酸の存在下に分解して分子内アルキル基のカップリング生成物を与えることがわかった。また、この反応により生成するパラジウム0価種が自己触媒していることが明らかになった。

第2章 トランス-ビス(トリアルキルホスフィン)モノアルキルパラジウム2価錯体と $\pi$ -酸の一つであるアセチレンジカルボン酸ジメチル(DMAD)との反応で、パラジウム-アルキル結合へのDMADの挿入反応が起こることを明らかにした。また、末端アセチレンの直鎖低重合のモデルとして、パラジウム、白金のビス(トリアルキルホスフィン)ヒドリドアルキニル金属2価錯体へのDMADの挿入反応が選択的に金属-ヒドリド結合で起こることを明らかにした。

第3章 塩化水素、末端アセチレン、シアノ化水素、水素分子等によるパラジウム-アルキル結合の開裂反応を検討し、これらの反応が活性水素化合物のアルキルパラジウム2価錯体への酸化的付加-還元的脱離であることを明らかにした。

第4章 ビス(トリアルキルホスフィン)パラジウム0価錯体触媒によるフェニルアセチレンの直鎖三量化反応を見出した。得られた三量体の構造は1,4,6-トリフェニル-1,3-ヘキサジエン-5-

インであることを標品合成により決定した。

第5章 末端アセチレンを直鎖低重合させる触媒を用い、末端アセチレンとそれより挿入活性な内部アセチレンによる選択的直鎖共重合を検討した。フェニルアセチレンとテトロール酸メチル、またはフェニルプロピオール酸メチルとの共二量化にはWilkinson錯体が、フェニルアセチレンとDMADの共二量化にはフェニルアセチレン銅が触媒として適していることがわかった。

第6章 ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロルパラジウム-ヨウ化第一銅触媒によるアミン溶媒中での末端アセチレンとハロゲン化ビニル、ハロゲン化アリール、および酸塩化物とのクロスカッピング反応が達成された。この反応の特徴は室温下で反応が容易に進行すること、およびアルコールやケトンのような官能基を持った二置換アセチレンをそれらの官能基を保護することなく一段階で合成できることである。

第7章 ビス(トリアルキルホスフィン)金属アルキル錯体( $L_2MRR'$ ,  $M=Ni, Pd, Pt$ )のマススペクトルにおいて、ホスホニウムイオン $[LR]^+$ ,  $[LR']^+$ に対応したピークが強く出現することが約40種の錯体のスペクトルを検討した結果、明らかになった。このことより上記の錯体の構造決定にマススペクトルが有効であることを示した。

### 論文の審査結果の要旨

金属錯体触媒を用いるアセチレン類の重合やオリゴメリゼーションは数多く知られているが、これらの触媒反応における素反応が明確に解明されている例は極めて少ない。任田君はトランス- $L_2PdR_2$ 型の錯体を触媒に用いると、フェニルアセチレンの鎖状三量化が起ることを見出したので、その素反応をパラジウムおよび白金のモデル錯体を用いて検討し、更にアセチレン類の新しい合成法へと発展させたものである。

まず上記の触媒反応の素反応に關係すると考えられるパラジウムおよび白金のモデル錯体を種々合成し、それを用いて金属ヒドリド、ビニル、アルキニルなどとの結合へのアセチレンの挿入反応を検討し、上記の三量化では金属ヒドリド結合へのアセチレンの挿入が優先することを明らかにした。更に挿入生成物のモデル錯体、ビニル・アルキニルパラジウム錯体を種々合成してその還元的脱離反応を検討し、この反応にはパラジウム(0)錯体の共存が反応を促進する事などその機構を明らかにした。

これらの錯体反応の検討により得られた知見をもとに、種々の有機金属錯体触媒による末端アセチレンと内部アセチレンの反応を検討し、金属とアセチレンの種類を適当に組み合せることにより選択的共二量化反応が起ることを見出した。

更に $L_2PdCl_2-CuI$ 系の触媒を用いると、アミン溶媒中で末端アセチレンと有機ハロゲン化物から脱ハロゲン化水素が容易に起ることを見出し、この反応はアセチレン誘導体の新しい合成法として有用であることを明らかにした。

以上のように、任田君の研究は有機金属化学的な立場から触媒反応における各素反応を解明し、その知見をもとにして新しい有機合成反応を見出したもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。