



Title	Studies on Synthesis, Structure, and Reactivity of Mono and Dinuclear η^3 -Allenyl/Propargylpalladium Complexes
Author(s)	Tsutsumi, Ken
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169568
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	堤 健
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 0 5 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 12 年 1 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	Studies on Synthesis, Structure, and Reactivity of Mono and Dinuclear η^3 -Allenyl/Propargylpalladium Complexes (単核及び複核 η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム錯体の合成、構造、及び反応性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 黒澤 英夫 (副査) 教 授 村井 眞二 教 授 池田 功 教 授 神戸 宣明 教 授 真嶋 哲朗 教 授 田中 稔 教 授 野村 正勝 教 授 井上 佳久 教 授 馬場 章夫 教 授 松林 玄悦 教 授 坂田 祥光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規単核及び複核 η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム錯体を合成し、その特異な構造及び反応性について系統的に検討したものである。本論文は緒言と本論三章および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的および概要について述べている。

第一章では、カチオン性 η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム錯体の簡便な合成法を示したうえで、その錯体の特異な構造をX線結晶構造解析により明らかにしている。さらに、この錯体が触媒反応の活性種として機能する可能性について考察している。

第二章では、中性 η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウムハロゲン化物錯体を合成し、この錯体がハロゲン架橋型 η^1 -プロパルギル二量体と平衡にあることを見い出している。またこの平衡におよぼす溶媒、置換基、配位子の効果を検討し、プロパルギル配位子の η^3 -配位に要求される金属の電子状態を推定している。

さらに中性 η^3 -型錯体が、触媒的炭素-炭素結合形成反応において高活性な反応中間体となることを示している。

第三章では、パラジウム-パラジウム結合をもつ μ - η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム二核錯体を合成し、その錯体のX線結晶構造解析を行って他には例を見ない新規な結合構造様式を明らかにしている。

また二核錯体の反応性を単核錯体のそれと比較検討することにより、パラジウム-パラジウム結合上に配位したアレニル/プロパルギル基の特異な電子状態について考察を行っている。

総括では、上記の結果をまとめるとともに、本研究の意義について論じている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、アレニル/プロパルギル配位子を有する新規パラジウム錯体の構造と反応性を系統的に研究することで、パラジウム上でのこの不飽和炭化水素の配位形態及び活性化の特徴を明らかにするものである。主な成果を要約する

と以下の通りとなる。

(1)カチオン性 η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム錯体が極性溶媒中、二座のホスフィン配位子を用いることにより、容易に発生することを示している。その錯体のX線結晶構造解析から有機配位子の3つの炭素が、パラジウムとそれぞれ強い相互作用を有し、かつこれらの原子は同一平面上にあるという特異な構造を明らかにしている。さらに、この錯体はパラジウム触媒によるプロパルギル求電子剤とソフト求核剤とのカップリング反応における真の活性種となることを示し、新しい反応機構を提案している。

(2)中性 η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウムハロゲン化物錯体を合成し、この錯体がハロゲン架橋型 η^1 -プロパルギル二量体と平衡にあることを見出している。この平衡の熱力学的パラメーターを決定するとともに、アレニル/プロパルギル配位子の η^3 -配位は、金属の電子状態がよりソフトな場合に安定化されることを見出している。

さらに中性 η^3 -型錯体が、右田-Stille 反応において高活性な反応中間体となることを実証している。

(3)パラジウム-パラジウム結合をもつ μ - η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム二核錯体を合成し、その錯体のX線結晶構造解析からアレニル/プロパルギル配位子がパラジウム-パラジウム結合と平行に位置し、骨格をなす原子が全て同一平面上にあるという他には例を見ない構造を明らかにしている。

また二核錯体のアレニル/プロパルギル配位子は、中心炭素において求電子剤の攻撃を受けてビニルカルベン二核錯体を与えることを明らかにし、この反応パターンは単核 η^3 -アレニル/プロパルギル錯体が求核攻撃を受けやすいことと際だった対照をなすことを示している。

以上のように本論文は、 η^3 -アレニル/プロパルギル配位子を有する新しいパラジウム錯体の簡便な合成法を示し、それぞれの錯体の特異な構造と性質、反応性を明らかにしている。これらの成果は、錯体化学の分野のみならず触媒化学の発展にも寄与するものと期待される。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。