



Title	酸化的付加およびそう入反応における炭素－金属結合形成の立体化学と反応機構
Author(s)	安宅, 喜久雄
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31525
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

【28】

氏 名・(本籍)	安 宅 喜 久 雄
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 6 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	酸化的付加およびそう入反応における炭素—金属結合 形成の立体化学と反応機構
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大塚齊之助 (副査) 教 授 中崎 昌雄 教 授 結城 平明 助教授 村橋 俊一 助教授 園田 昭男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、錯体触媒反応において重要な素反応である、酸化的付加反応の炭素—金属結合の立体化学、反応機構について新しい知見を得る目的で行なった研究をまとめたものである。

まず、酸化的付加反応については、光学活性な α -ブロムエステルの Rh (I) , Pd (0) イソニトリル錯錯体への反応を行なったところ相当する付加物を与えるが、いずれも光学不活性であった。これらの反応中 $[\text{Rh}(\text{RNC})_4]^+$ との反応で興味ある光促進酸化的付加反応を見出した。 $[\text{RhL}_4]^+ + \text{RBr} \xrightarrow{h\nu} \text{trans-}[\text{RhBr}(\text{R})\text{L}_4]^+$

この反応について詳しく検討し、1. 低エネルギーの光でも反応は促進される。2. 量子収率。3. スピントラップ試剤の効果。4. アルキルハライドの立体的効果。5. Rh (II) 錯体の存在。6. 反応速度式等の実験事実から Rh (II) 錯体を chain carrier とする反応機構を提案している。

つぎにそう入反応については Pt, Pd のアルキル、ビニル結合へのイソニトリル(RNC)のそう入を行なっている。アルキル-Pd 結合への RNC の分子内そう入は溶媒の関与した一分子的反応であることが判明し、ビニル-Pt, -Pd への RNC のそう入反応は RNC, 配位子により反応性が大きく異り、ホスフィン錯体ではシスビニル構造を保持するが、イソニトリル錯体では異性化がおこる。これらの反応における中間体を分光学的手段により確認し、それらから反応機構を提出している。

最後に、Pd-アルキル錯体からのアルキル基の還元的脱離によって得られる一価パラジウム錯体について、その合成法を確立した。これらの錯体の反応性についても検討している。

論文の審査結果の要旨

金属-炭素結合の形成機構に関する研究は金属による触媒反応との関係において重要である。本論文では、光学活性なアルキルハライドが Rh (I) あるいは Pd (0) へ酸化的付加する場合の機構を詳しく調べラジカル機構で進むことを明らかにした。次にアルキルあるいはビニル-金属結合へのイソシヤンドの挿入反応の立体化学と反応機構を調べ数々の新しい知見を得ている。さらにこれらの研究中に新しい Pd (I) の錯体を見出し、その合成法などを確立した。これらの成果は有機金属化学のみでなく有機合成あるいは均一系触媒の分野にも貢献するものと考えられ、高く評価される。