



Title	チオメトキシメチル基またはチオフェノキシメチル基を含むパラジウムおよび白金二価錯体に関する研究
Author(s)	吉田, 五兵衛
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31636
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	吉田 五兵衛
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3946 号
学位授与の日付	昭和 52 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	チオメトキシメチル基またはチオフェノキシメチル基を含む パラジウムおよび白金二価錯体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大河原六郎 (副査) 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 笠井 暉民 教授 阿河 利男 教授 桜井 洋 教授 竹本 喜一

論文内容の要旨

本論文は、最近合成化学の分野においてメチル化剤として注目されているチオアルコキシメチル基の新しい高選択性反応の開拓をめざし、チオアルコキシメチル基を含む安定なパラジウムおよび白金二価錯体を単離し、その基礎的諸物性を明らかにすることを目的とし、研究した成果を述べたもので、その内容は 5 章からなっている。

第 1 章は序論であって、本研究の目的とその内容についての概要を記述している。

第 2 章ではトリアルキルホスフィンなどのいわゆる安定化配位子を含まない二価のジアルキルパラジウム錯体 $[Pd(CH_2SC_6H_5)_2]_4$ の構造と熱安定性について論じている。

第 3 章ではクロロメチルメチルスルフィドとホスフィンを配位子する零価のパラジウム錯体との酸化的付加反応により容易に高収率でクロロチオメトキシメチルビスホスフィンパラジウムが生成することを見出している。さらにその錯体が溶液中ではチオメトキシメチル基のイオウ原子が分子内にパラジウム原子に配位することによって 1 モルのホスフィンを遊離したパラジウム錯体とハロゲンを遊離したカチオニックパラジウム種を生成することを錯体の単離ならびに分子量測定および分光学データーより明らかにしている。

第 4 章ではクロロメチルメチルスルフィドとホスフィンを配位子とする零価の白金錯体から容易にクロロチオメトキシメチルビスホスフィン白金錯体が得られることを見出しつつ、チオメトキシメチル基のイオウ原子のルイス塩基性によって誘起される三種の反応すなわち、アンモニウムヘキサフルオロホスフェートと反応してカチオニック白金錯体が生成すること、またメチルフルオロスルフォネートと反応してイリドー白金錯体が生成すること、および過酸化水素水との反応ではモノホスフィン一

白金錯体が生成することを見出している。

さらに、チオメトキシメチル基が分子内配位した二価のパラジウム錯体とチオメトキシメチル基が分子間配位した二価の白金錯体の構造の違いの原因が、白金錯体に比較してより低酸化状態をとりやすいパラジウム錯体の特性に基づくものと推論している。

第5章では、チオメトキシメチル基を含むパラジウム錯体のPd-C結合に温和な条件下で容易に立体選択的に2,5-ノルボルナジエンおよびアセチレンジカルボン酸ジメチルエスチルが挿入する反応を見出しており、メチル化剤として注目されているチオメトキシメチル基の合成化学への利用を試みている。

第6章では以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文はチオアルコキシメチル基を含むパラジウムおよび白金錯体の諸物性および反応性について述べたもので次のような結論を得ている。

- (I) チオアルコキシメチル基を含んだパラジウムおよび白金錯体は有機遷移金属錯体について一般的に知られている β -水素脱離分解がおこり得ないために安定に単離できる。
 - (II) チオメトキシメチル基を含むパラジウム錯体は、溶液中、チオメトキシメチル基のイオウ原子がパラジウム原子に分子内配位することによって二種の平衡種を生じる。
 - (III) チオメトキシメチル基を含む白金錯体はチオメトキシメチル基のイオウ原子のルイス塩基性により、アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルフルオロスルフォネートおよび過酸化水素水とそれぞれ異なる三種の反応形態を示す。
 - (IV) チオメトキシメチル基がパラジウム錯体では分子内二座配位子、白金錯体では分子間二座配位子として働くのは、パラジウム錯体の方が白金錯体よりも低酸化状態をとりやすいことによる。
 - (V) アセチレンジカルボン酸ジメチルエスチル、2,5-ノルボルナジエンはチオメトキシメチル基を含むパラジウム錯体のPd-C結合に室温で容易に立体選択的に挿入反応をする。
- 以上の結果は、有機パラジウムおよび白金化学の進歩に新しい重要な知見を与えるものである。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。