



Title	トリメチルシリルメチル基もしくはポリハロアリール基を持つ有機タリウム(III), パラジウム(II)および白金(II)化合物に関する研究
Author(s)	沼田, 繁明
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31643
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)	沼田繁明
学位の種類	工学博士
学位記番号	第3933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	トリメチルシリルメチル基もしくはポリハロアリール基を持つ有機タリウム(Ⅲ), パラジウム(Ⅱ)および白金(Ⅱ)化合物に関する研究
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 笠井暢民 教授 阿河利男 教授 桜井洸 教授 竹本喜一

論文内容の要旨

金属化合物を用いる有機合成反応の中間体である有機金属化合物は不安定な化合物が多いが、かさ高い有機基を導入すると安定化される可能性がある。

本論文は、トリメチルシリルメチル基、およびポリハロアリール基のようなかさ高い有機基を持つタリウム(Ⅲ), パラジウム(Ⅱ), 白金(Ⅱ)化合物が示す特異な動力学的、配位的挙動について検討したもので、6章よりなっている。

第1章は序論で、本論文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、オキシタレーション反応の中間体であるモノアルキルタリウム(Ⅲ)化合物 $RTIY_2$ の安定性は用いるRの立体的要因によって決定されること、また $R[(CH_3)_3SiCH_2]TlX$ の会合度は通常の有機基を持つものに比べて著しく低下することを見い出している。

第3章では、取り扱いやすく、かつ熱安定性の高いトリスポリクロルフェニルタリウム(Ⅲ)を合成し、それらが種々の遷移金属ハライドと反応し、容易にポリクロルフェニル遷移金属化合物を与えることを見い出している。

第4章では、第3章で得られたトリスポリクロルフェニルタリウム(Ⅲ)を用いて新奇な π -アリルパラジウム(Ⅱ)化合物 $Pd(\pi\text{-アリル})(Ar)(L)$ (アリル= $2-MeC_3H_4$, $1-MeC_3H_4$, $1-EtO_2CC_3H_4$; Ar= C_6HCl_4 , C_6Cl_5 ; L= PPh_3 , $SbPh_3$)を合成し、それらのパラジウム化合物が π -アリルパラジウムを経由するアリルアルキレーション反応の機構研究の良いモデルであり、その還元脱離反応は分子内協奏的に立体、位置選択性よく進行し、定量的にアリルポリクロルベンゼンを与えることを見い出している。

第5章では、平面四配位ニッケル族アリル化合物の π — σ アリル変換の速度をかさ高いポリハロアリール基を導入して低下させ、異常に安定な σ —アリルパラジウム(II)、白金(II)錯体トランス—M(σ —アリル)(Ar)(L)₂(M=Pd, Pt; Ar=C₆HCl₄, C₆F₅; L=PPh₃, PMe₂, Ph)を単離し、¹H NMRを用いて σ —アリル錯体の生成機構を明らかにしている。

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

本論文はトリメチルシリルメチル基やポリハロアリール基のようなかさ高い有機基を持つタリウム(III)、パラジウム(II)及び白金(II)化合物が示す特異な動力学的、配位的挙動について述べたもので、次のような結論を得ている。

- I) トリメチルシリルメチル基を持つ有機タリウム(III)化合物は通常の有機基を持つものと比較して、高い安定性と特異な配位挙動を示す。
- II) トリスポリクロルフェニルタリウム(III)は通常のトリアルキルタリウム(III)に比べて高い安定性を示し、かつ反応性に富む。
- III) ポリクロルフェニル基を持つ π —アリルパラジウム(II)化合物Pd(π —アリル)(Ar)(L)は π —アリルパラジウムを経由するアリルアルキレーション反応のモデル化合物になり得る。
- IV) 配位子の存在下、アリルパラジウム(II)および白金(II)化合物の π — σ アリル変換の速度はかさ高いポリハロアリール基の導入により低下し、これまで中間体としてのみ仮定されて来た σ —アリルパラジウム(II)、白金(II)錯体が単離される。

以上の結果は、金属化合物を用いる有機合成反応の中間体をかさ高い有機基を用いて巧みに安定化し、その諸性質を明らかにした点において、有機化学に貴重な知見を提供するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。