



Title	シクロデキストリン包接カルボニル錯体の合成と錯体反応の制御に関する研究
Author(s)	島田, 雅之
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38078
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、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

氏 名	しま だ まさ ゆき 島 田 雅 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 5 9 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 5 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科有機化学専攻
学 位 論 文 名	シクロデキストリン包接カルボニル錯体の合成と錯体反応の制御に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 高橋 成年 (副査) 教 授 楠本 正一 教 授 富田 清

論 文 内 容 の 要 旨

有機金属錯体は、有機合成の触媒として広く利用されているが、高度な選択性を求めて、新しい機能を持つ錯体や新しい反応系の設計が常に望まれている。

近年、一定規格の空洞と不斉な環境を兼ね備えた反応場として関心をもたれているシクロデキストリンが有機金属錯体とも包接化合物を形成することが見いだされた。

そこで本研究では、有機合成反応で興味ある触媒活性を示すことが知られているカルボニル配位子を有する遷移金属錯体を選び、シクロデキストリンとの相互作用、包接化合物の合成やその性質と反応について詳細に検討した。

まず、マンガンカルボニルなどのカルボニル配位子のみを有する金属カルボニル錯体とシクロデキストリンとの相互作用について検討し、炭化水素配位子をもたないこれらのカルボニル錯体がシクロデキストリンと安定な包接化合物を形成することを初めて明らかにした。また、 $(\eta^6\text{-メシチレン})$ トリ- μ -カルボニルヘキサカルボニル四コバルトなどの複数の金属-金属間結合をもち、その特異な構造と反応性に関心が高まっている金属クラスター錯体とシクロデキストリンとの相互作用についても検討し、それらも安定な包接化合物を形成することを見い出した。これらの包接化合物の熱重量分析から、シクロデキストリンに包接された金属カルボニル錯体及び金属クラスター錯体は、遊離の状態に比べて高い熱安定性を示すことを明らかにした。この非化学結合でカルボニル錯体をシクロデキストリン空洞内に固定して、立体的に金属-配位子間あるいは金属-金属間の結合開裂を起りにくくし、その熱安定性を高める方法は、錯体自身の化学的反応性を変化させることなく固定化できる大きな特色があり、カルボニル錯体に限らず他の種々の有機金属化合物についても応用できる可能性が高い。

次に、錯体触媒反応の基本的な素反応に対するシクロデキストリンの包接効果について知見を得るために、まずシクロペンタジエニルあるいはペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有する鉄アルキルおよびロジウムカルボニル錯体のシクロデキストリン包接化合物を合成し、それらの包接化合物に対する一酸化炭素および二酸化硫黄の挿入反応とハロゲンの付加反応を無溶媒・固体状態の条件で行ない、シクロデキストリンの包接効果について検討した。その結果、それらの触媒基本反応がシクロデキストリンによる空間的制御を強く受けることを明らかにし、シクロデキストリンの空洞を反応場として利用することにより錯体触媒反応における酸化的付加反応、挿入反応に選択性を付与できる可能性を示した。更に、錯体反応に対するシクロデキストリンの不斉場としての働きについて知見を得る目的で、シクロデキストリンの包接アルキル鉄錯体とトリメチルホスフィンの固相反応を検討し、初めて若干ではある

が錯体反応におけるシクロデキストリンによる不斉誘導効果も認めた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機金属錯体の反応を規制する新しい方法の開発を目的に、錯体とシクロデキストリンとの相互作用、その包接錯体の反応性などについて行なわれた研究結果がまとめられたものである。触媒活性を示す種々のカルボニル錯体との包接体の合成に成功し、錯体触媒の素反応に対するそれらの反応性を検討し、有機金属錯体の基本反応をシクロデキストリンの空洞内で立体的に制御できること初めて示した研究として意義深く、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。