



Title	STUDIES ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF (OXODIMETHYLENEMETHANE) -PALLADIUM AND -PLATINUM COMPLEXES
Author(s)	大須賀, 章浩
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39783
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

氏 名	おおす か あき ひろ 大 須 賀 章 浩
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 4 6 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 8 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF (OXODIMET - HYLENEMETHANE) -PALLADIUM AND - PLATINUM COM- PLEXES (オキシジメチレンメタンパラジウムおよび白金錯体の合成と物性に 関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 池田 功 教 授 野村 正勝 教 授 米山 宏 教 授 野島 正明 教 授 足立 吟也 教 授 松林 玄悦 教 授 福住 俊一 教 授 大島 巧

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、合成化学ならびに構造化学的に興味をもたれるオキシジメチレンメタン錯体の新規な合成法と物性に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 4 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特にオキシジメチレンメタン遷移金属錯体の合成と構造解析のこれまでの報告例を紹介している。さらに、本研究の概略についても示している。

第一章では、2 位にアセタール基をもつアリル誘導体から対応する η^3 -アリルパラジウムおよび白金錯体を合成、単離し、その反応性について検討し、アセタール基をもつ η^3 -アリル錯体は、通常のアセタール化合物と同様に酸によって加水分解され、2 位に水酸基をもつ新規な η^3 -アリル錯体が生成し、一方、塩基を用いた場合、通常のアセタール化合物に見られない反応性を示し、無置換のオキシジメチレンメタンパラジウム錯体を初めて合成、単離することに成功している。

第二章では、単離したオキシジメチレンメタンパラジウムおよび白金錯体について、分光学的測定ならびに X 線構造解析の結果から、 η^3 -アリル構造とメタラシクロブタノン (η^2) 構造の寄与があること、ならびにパラジウム錯体は白金錯体に比較して、 η^3 -アリル構造の割合が大きいことを明らかにしている。

第三章では、オキシジメチレンメタンパラジウム錯体が中間体であると考えられている触媒反応の中間体を確認するとともに、一段階のオキシジメチレンメタン錯体合成法を開発することで触媒反応系の構築に成功している。

また、オキシジメチレンメタン錯体と求電子剤との反応を検討することで 2 位に酸素置換基をもつ新規な η^3 -アリル錯体の合成法を確立し、反応の進行が η^3 -アリル構造の寄与によることを明らかにしている。

第四章では、前駆体錯体の構造ならびに反応生成物の解析からオキシジメチレンメタン錯体の生成が次の二通りの機構で進行していることを明らかにしている。アセタール基の中心炭素に β -水素をもつ η^3 -アリル錯体では、塩基による β -水素の引き抜きによってオキシジメチレンメタン錯体が生成することを見い出している。一方、 β -水素をもたない錯体では、水酸化物イオンが 2 位炭素を求核攻撃し、プロトン移動が起こり、つづいてヘミアセタールが脱離してオキシジメチレンメタン錯体が生成することを同位体ラベル化法を用いて直接的に証明している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、合成化学的ならびに構造化学的に興味のもたれるオキソジメチレンメタン錯体の新規な合成法と物性の解明を目的としたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 2位にアセタール基をもつ η^3 -アリルパラジウムおよび白金錯体は、酸で加水分解されて、2位に水酸基をもつ η^3 -アリル錯体を与え、塩基では、無置換のオキソジメチレンメタンパラジウム錯体を与えることを初めて見出し、合成、単離に成功している。
- (2) 単離したオキソジメチレンメタンパラジウムおよび白金錯体には、 η^3 -アリル構造とメタラシクロブタノン (η^2) 構造の寄与があること、ならびにパラジウム錯体は白金錯体に比較して、 η^3 -アリル構造の割合が大きいことを明らかにしている。
- (3) オキソジメチレンメタンパラジウム錯体が中間体であると考えられている触媒反応の中間体を確認するとともに、一段階のオキソジメチレンメタン錯体合成法を開発することで触媒反応系の構築に成功している。
- (4) オキソジメチレンメタン錯体と求電子剤との反応を検討することで新規な2位に酸素置換基をもつ η^3 -アリル錯体の合成法を確立し、反応の進行が η^3 -アリル構造の寄与によることを明らかにしている。
- (5) アセタール基の中心炭素に β -水素をもつ η^3 -アリル錯体では、塩基による β -水素の引き抜きによってオキソジメチレンメタン錯体が生成することを見い出している。
- (6) β -水素をもたない錯体では、水酸化物イオンが2位炭素を求核攻撃し、オキソジメチレンメタン錯体が生成することを同位体ラベル化法を用いて直接的に証明している。

以上のように、本論文は新規なオキソジメチレンメタン錯体の合成法を確立するとともに、構造、反応性ならびに生成機構などに関して有用な結果を得たもので、オキソジメチレンメタン遷移金属錯体に関する重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は有機金属および有機合成化学分野に対して貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。