

Title	STUDIES ON GENERATION AND TRAPPING OF ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC TRIMETHYLENEMETHANE PALLADIUM COMPLEXES
Author(s)	渡辺, 幸輔
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40627">https://hdl.handle.net/11094/40627</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	渡 辺 幸 輔
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13865 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON GENERATION AND TRAPPING OF ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC TRIMETHYLENEMETHANE PALLADIUM COMPLEXES (求電子性および求核性トリメチレンメタンパラジウム錯体の発生と捕捉に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 黒澤 英夫
	(副査) 教授 野村 正勝    教授 村井 眞二    教授 井上 佳久 教授 池田 功    教授 馬場 章夫    教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗    教授 坂田 祥光    教授 田中 稔

### 論文内容の要旨

本論文は、 $\pi$ -アリルパラジウム錯体の新反応開発を目的として、求電子性および求核性トリメチレンメタンパラジウム錯体の発生とその反応性について述べたものである。本論文は緒言と本論三章および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的および概要について述べている。

第一章では、(2-クロロメチルアリル) (チオラート) パラジウム錯体に種々の配位子を添加することにより、塩素置換基がチオラートに置換された錯体が生じることを見出ししている。これらの錯体は、初めに添加する配位子の種類に応じてチオラートが末端アリル炭素または2位のメチレン炭素を攻撃する過程を経て生成することを明らかにしている。

第二章では、(2-クロロメチルアリル) (シクロペンタジエニル) パラジウムを合成し、これを極性溶媒に溶解して求電子性トリメチレンメタン錯体を発生させることに成功している。さらにこの錯体は配位子のシクロペンタジエニルを求電子攻撃して炭素-炭素結合形成生成物を与えることを見出ししている。またこの求電子性トリメチレンメタン錯体は、スルフィネートアニオンに捕捉され、(2-スルフェニルメチルアリル) (シクロペンタジエニル) パラジウムを与えることを見出ししている。さらにこの反応で生成した錯体は再び求電子性トリメチレンメタン錯体を經由して、(2-スルホニルメチルアリル) (シクロペンタジエニル) パラジウムに異性化することを見出ししている。

第三章では、(2-スタニルメチルアリル) (クロロ) パラジウムを合成し、これに三級ホスフィンやピピリジンなどの配位子を添加することにより、求核性トリメチレンメタン錯体を発生させることに成功している。さらにこの求核性トリメチレンメタン錯体は、メタノールやアルデヒドなどの求電子剤によって捕捉され、スタニル基が置換された錯体が生成することを明らかにしている。

総括では、上記の結果をまとめるとともに、本研究の意義について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は活性有機分子であるトリメチレンメタンを配位子としてもつパラジウム錯体の発生とその反応の開発を目指したものである。以下に得られた結果を要約する。

- 1) (2-クロロメチルアリル) (チオラート) パラジウム錯体に配位子を添加することにより、遊離チオラートが末端アリル炭素または2位のメチレン炭素を攻撃する過程を経て、塩素置換基がチオラートに置換された錯体が生じる反応を開発している。
- 2) (2-クロロメチルアリル) (シクロペンタジエニル) パラジウムを極性溶媒に溶解することにより、求電子性トリメチレンメタン錯体の発生に成功し、これをスルフィネートアニオンで捕捉することに成功している。また発生したトリメチレンメタン錯体は配位子のシクロペンタジエニルを求電子攻撃して炭素-炭素結合形成生成物を与える新反応を発見し、その機構を明らかにしている。
- 3) (2-スタニルメチルアリル) (クロロ) パラジウムに配位子を添加することにより、求核性トリメチレンメタン錯体を発生させることに成功し、これをアルデヒドなどの求電子剤で捕捉することに成功している。

以上のように本論文は、トリメチレンメタン骨格を有する前駆体錯体の置換基と配位子を工夫することで、トリメチレンメタン錯体を經由する種々の変換反応を開発しており、有機金属化学の分野に寄与することが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。