



Title	New Synthetic Methods of Transition Metal Complexes Having Hydrotris (3, 5-dimethylpyrazolyl) borate or Triflate Anions Using Hypervalent Compounds
Author(s)	押木, 俊之
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40678
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 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	おしきとしゆき 押 木 俊 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 13976 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 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	New Synthetic Methods of Transition Metal Complexes Having Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate or Triflate Anions Using Hypervalent Compounds 超原子価化合物を用いる遷移金属ヒドロトリス (3,5-ジメチルピラゾリル) ボラート錯体と遷移金属トリフレート錯体の新しい合成法
論文審査委員	(主査) 教授 谷 一英 (副査) 教授 苗村浩一郎 教授 村橋 俊一 助教授 真島 和志

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はヒドロトリス (3,5-ジメチルピラゾリル) ボラート (=Tp*)スズ化合物を用いるTp* 前周期金属錯体の新しい合成法と、超原子価硫黄化合物を用いる金属トリフレート錯体の合成と反応性に関するものである。

第一章では研究の背景と、超原子価スズ化合物の配位子が容易に解離することや超原子価硫黄化合物が酸化力を持つことをまとめた。

第二章では、Tp*スズ化合物を用いる前周期金属錯体の合成を行った。Tp*はシクロペンタジェニル基と等電子の配位子であり、Tp*を配位子を持つ遷移金属錯体の研究が最近注目されているが、この配位子を持つ前周期遷移金属錯体はこれまで合成が困難とされてきた。今回、スズ上にブチル基を導入した超原子価Tp*スズ化合物がTp*前周期金属錯体の合成において優れたTp*導入剤であることを見出した。固体および溶液中のスズ化合物の構造と反応性をX線構造解析、温度可変NMR、分子軌道計算により詳細に調べ、ブチル基のトランス影響によってTp*基が置換活性となることを明らかにした。この結果をもとに、4, 5, 6族のTp*金属錯体を簡便に高収率で合成する方法を確立し、さらに合成した金属錯体の構造解析を行った。

第三章では、この新しい手法により合成したTp*クロム錯体を原料とするジアルキルクロム錯体の合成とX線構造解析に成功した。これらの錯体はかさ高いTp*が配位子であるため、空気や湿気に対しても安定なアルキルクロム化合物として単離できることを見いだした。

第四章以降では、超原子価化合物を用いた金属トリフレート錯体の合成を行った。

まず第四章では、超原子価硫黄化合物 (1,5-ジチオニアシクロオクタンビストリフルオロメタンスルホナート) を原料とする前周期金属トリフレート錯体の合成法を開発した。低原子価のジルコニウム、タンタルのジェン錯体を酸化し、対応するビストリフレート錯体を高収率で合成した。

次に第五章では、超原子価硫黄化合物と0価パラジウムへの反応により、2価パラジウム錯体を得られることを見いだした。この錯体では8員環の硫黄化合物がboat-chair配座で2座配位子としてパラジウムに配位していることを明らかにした。

最後に第六章では、金属サマリウムから2価のサマリウムトリフレート錯体を合成し、その構造と反応性を検討した。合成した2価サマリウムトリフレートのX線結晶構造解析を行い、トリフレートで架橋した2次元シート状の錯体であることを明らかにした。これは2価ランタノイドトリフレートの結晶構造解析の最初の例である。さらに、こ

の2価サマリウムトリフラートによるケトンの分子間ピナコールカップリングが、高いジアステレオ選択性で進行することを見いだした。

論文審査の結果の要旨

本論文は超原子価化合物を用いるヒドロトリス(3,5-ジメチルピラゾリル)ボラート(=Tp*)前周期遷移金属錯体、遷移金属トリフラート錯体の新しい合成方法に関するものであり、さらに合成した新しい遷移金属錯体の構造および反応性を調べた研究成果をまとめたものである。

まず超原子価スズ化合物の配位子が容易に解離する性質に着目し、Tp*スズ化合物を用いる前周期遷移金属錯体の合成を行っている。また、固体および溶液中の超原子価Tp*スズ化合物の構造と反応性を詳細に調べている。その結果、ブチル基のトランス影響によりTp*基が置換活性となることを明らかにし、スズ上にブチル基を導入したTp*スズ化合物がTp*前周期遷移金属錯体の合成において優れたTp*導入剤であることを見いだした。このTp*スズ化合物を用いる方法により、従来合成が困難とされてきた第4、5、6族のTp*遷移金属錯体を簡便に高収率で合成することが可能となった。さらに、合成したTp*クロム錯体を原料とするジアルキルクロム錯体の合成とX線構造解析を行い、空気や湿気に対しても安定なアルキルクロム化合物の単離に成功している。

次に、酸化力を持つ超原子価硫黄化合物、1,5-ジチオニアシクロオクタンビストリフルオロメタンスルホナートを原料とする遷移金属トリフラート錯体の新しい合成法を述べている。まず、低原子価のジルコニウム、タンタルのジエン錯体を酸化し、対応するビストリフラート錯体を合成している。この方法では副生成物がほとんど生成しないため高収率で目的錯体を得られることが、従来の銀塩を用いる合成法より優れた点である。後周期遷移金属錯体である0価パラジウムの酸化反応では、ジカチオン性の2価パラジウム錯体を得られることを見いだしている。この錯体では8員環の硫黄化合物がboat-chair配座で2座配位子としてパラジウムに配位していることをX線構造解析により明らかにしている。最後に、金属サマリウムから2価サマリウムトリフラート錯体を合成し、そのX線構造解析結果と反応性を述べている。この新しいサマリウム錯体は2次元シート構造であり、これはX線構造解析された2価ランタノイドトリフラートの最初の例である。さらに2価サマリウムトリフラート錯体の反応性を調べ、ケトンの分子間ピナコールカップリング反応が、高いジアステレオ選択性で進行することを見いだしている。

以上のように本論文は遷移金属錯体の合成における超原子価化合物の有用性を明らかにし、さらに合成した新しい遷移金属錯体の構造と反応性を調べており、金属錯体化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。