

Title	STUDIES ON ORGANOPALLADIUM COMPOUNDS WITH METAL-METAL BOND
Author(s)	村橋, 哲郎
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41404
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"〉 大阪大学の博士論文について <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	むら かし てつ ろう 村 橋 哲 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 4 6 8 5 号
学位授与年月日	平成11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 ORGANOPALLADIUM COMPOUNDS WITH METAL-METAL BOND (金属-金属結合を有する有機パラジウム化合物に関する研究)
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 坂田 祥光 教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属-金属結合を有する有機パラジウム化合物に関する研究をまとめたもので、その構成は、本論四章および総括からなっている。

第一章では、本研究の目的と意義及びその背景について述べている。この中で、複核遷移金属錯体の反応性や性状について、これまでに報告されてきたものをまとめ、さらに本研究の概略について記述している。

第二章では、高置換活性パラジウム二核錯体の合成と構造について述べている。即ち、アセトニトリルを配位子として持つパラジウム二核錯体を種々合成、構造決定し、これらが高い配位子置換活性を有する初めてのパラジウム二核錯体であることを示している。

第三章では、パラジウム複核錯体とジェン、トリエン類との反応について述べている。まず、共役ジェン、トリエン類のパラジウム-パラジウム結合への配位形式を系統的に明らかにしている。この中で、ジェンが二核パラジウムをサンドイッチ状に挟み込んだ場合、パラジウム-パラジウム結合は極めて特異な構造をとることが明らかにされている。さらに、パラジウム-パラジウム結合へのジェンの形式挿入が進行することも示されている。また、共役ポリエン類が、パラジウムの金属-金属結合形成に対して良好な鋳型として機能することも示されている。

第四章では、パラジウム二核錯体とアルキン類との反応について述べている。まず、二核パラジウム上でのアルキンのカップリング反応形式を初めて明らかにしている。また、パラジウム-パラジウム結合へのアルキンの形式挿入や、末端アセチレンの二核パラジウム上での脱プロトン化反応が進行することも示している。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究で見いだされた知見を基にして、種々のパラジウム複核触媒の開発や有機金属分子材料の合成が期待されることについて述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

金属-金属結合を含む複核遷移金属錯体の反応性の解明は、有機金属化学の分野において、重要な研究課題の一つである。本論文は、遷移金属の中で特にパラジウムを取り上げ、パラジウム-パラジウム結合を持つ複核化合物が示す一般的かつ基礎的な反応挙動を解明することを目的としたものである。主な成果を要約すると以下の通りとなる。

- (1) 高い配位子置換活性を持つパラジウム二核錯体を簡便な方法で合成できることを見出している。合成した二核錯体について、新規なトリフェニルホスフィンの架橋配位構造を含む、固体状態での分子構造を明らかにしている。
- (2) 共役ジエン、トリエン類のパラジウム-パラジウム結合上での配位形態について系統的に調べている。s-trans型共役ジエンがサンドイッチ状にパラジウム-パラジウム結合上に架橋配位することを明らかにし、このとき、パラジウム-パラジウム結合距離が極めて長くなることを見出している。また、共役ジエン、トリエン類がパラジウム-パラジウム結合に形式挿入することを見出している。さらに、共役ジエン、トリエン類が、金属-金属結合形成の鋳型として働くことを明らかにしている。
- (3) アルキンがパラジウム-パラジウム結合上でカップリングすることを見出している。カップリング生成物の分子構造も決定し、求電子性架橋カルベン炭素を有していることを明らかにしている。さらに、架橋配位子の効果により、複核錯体とアルキンとの反応の経路が制御されることも示している。

以上のように、本論文はパラジウム-パラジウム結合を含む複核パラジウム化合物の基礎的反応性について明らかにしたものである。これらの結果は、有機金属化学だけでなく、有機合成化学や材料化学の分野に対しても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。