

Title	Mechanistic Studies on Reactions of Palladium and Platinum Complexes with Propargyl and Related Ligands
Author(s)	西田, 琢磨
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/42311
DOI	
rights	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名	にし だ たく まる 西 田 琢 磨
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 6 1 8 0 号
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 23 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	Mechanistic Studies on Reactions of Palladium and Platinum Complexes with Propargyl and Related Ligands (プロパルギル及び関連配位子を持つパラジウム及び白金錯体の反応機構に関する研究)
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 神戸 宣明 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

本論文はプロパルギル金属種に特徴的な反応の反応機構に関する基礎的な知見を得ることを目的とし、幾つかの反応の速度論的及び計算化学的な検討による成果をまとめている。

緒言では、既知のアレニル/プロパルギル金属種の化学に関する知見と本論文の目的について述べている。

第一章では、プロパルギルハライドの $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ への酸化的付加反応には $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ と $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ を活性種とする二つの経路が存在すること、各経路はプロパルギル基質の不飽和結合の中心金属への π 配位過程が律速であり、続いてカチオン性 η^3 -錯体を生成して反応が進行することを見いだしている。

第二章では、 $\mu-\eta^3$ -アレニル/プロパルギルパラジウム二核錯体のプロパルギル中心炭素上へ炭素求電子剤が付加して炭素-炭素結合が生成することを見いだしている。さらに ab initio 計算による考察から、この $\mu-\eta^3$ -配位子の中心炭素への求電子反応は軌道支配により起こることを明らかにしている。

第三章では、光学活性アレニルパラジウム錯体のラセミ化反応機構を反応速度論的に検討し、アレニルパラジウム単核錯体と $\text{Pd}(0)$ 種との反応から生じる $\mu-\eta^3$ -アレニル/プロパルギルパラジウム二核錯体上での光学活性部分の立体構造反転がラセミ化を進行させる真のプロセスであることを見いだしている。

第四章では、フェニルプロパルギル白金(II) 錯体とアレニル錯体間の異性化が $\text{Pd}(0)$ 種を触媒量加えることで加速されることを見だし、この異性化反応は $\text{Pt}(\text{II})$ と $\text{Pd}(0)$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ と $\text{Pt}(0)$ 間のプロパルギル/アレニル配位子の交換を鍵として進行することを明らかにしている。

第五章では、 η^3-1 -スタニルアリルパラジウム単核錯体を合成し、これと $\text{Pd}(\text{II})$ 塩素化物錯体を反応させてビニルカルベン架橋パラジウム二核錯体を經由する新しい変換反応を見いだしている。

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

本論文はプロパルギル金属種に特徴的な反応の反応機構に関する基礎的な知見を得ることを目的とし、幾つかの反応の速度論的及び計算化学的な検討による成果をまとめている。

得られた成果について以下に要約する。

- (1) プロパルギルハライドの $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ への酸化的付加反応には $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ と $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ を活性種とする二つの経路が存在すること、各経路はプロパルギル基質の不飽和結合の中心金属への π 配位過程が律速であり、続いてカチオン性 η^3 -錯体を生成して反応が進行することを見いだしている。
- (2) μ - η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム二核錯体のプロパルギル中心炭素上へ炭素求電子剤が付加して炭素-炭素結合が生成することを見いだしている。さらに ab initio 計算による考察から、この μ - η^3 -配位子の中心炭素への求電子反応は軌道支配により起こることを明らかにしている。
- (3) 光学活性アレニルパラジウム錯体のラセミ化反応機構を反応速度論的に検討し、アレニルパラジウム単核錯体と $\text{Pd}(\text{O})$ 種との反応から生じる μ - η^3 -アレニル/プロパルギルパラジウム二核錯体上での光学活性部分の立体構造反転がラセミ化を進行させる真のプロセスであることを見いだしている。
- (4) フェニルプロパルギル白金(II) 錯体とアレニル錯体間の異性化が $\text{Pd}(\text{O})$ 種を触媒量加えることで加速されることを見だし、この異性化反応は $\text{Pt}(\text{II})$ と $\text{Pd}(\text{O})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ と $\text{Pt}(\text{O})$ 間のプロパルギル/アレニル配位子の交換を鍵として進行することを明らかにしている。
- (5) η^3 -1-スタニルアリルパラジウム単核錯体を合成し、これと $\text{Pd}(\text{II})$ 塩素化物錯体を反応させてビニルカルベン架橋パラジウム二核錯体を經由する新しい変換反応を見いだしている。

以上の成果はプロパルギル基質に特徴的な反応機構に関する重要な知見であり、基質あるいは中間錯体の不飽和結合の金属への配位力が10族遷移金属錯体の関与する反応において重要な鍵となることを明らかにしている。これらは遷移金属を用いた触媒反応の解明や新規反応開発に有益であり、有機金属化学および有機合成化学の分野に寄与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。