The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Reactions of Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅱ) Complexes Containing Thiolate Ligands with Unsaturated Organic Compounds
Author(s)	菅生, 久仁彦
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43401
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、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

【11】

氏　　名	菅　生　久仁彦（すぐう　くにひこ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　16984　号
学位授与年月日	平成14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 the Reactions of Pd(II) and Pt(II) Complexes Containing Thiolate Ligands with Unsaturated Organic Compounds（チオラート配位子を有するパラジウム及び白金2価錯体と不飽和有機化合物との反応に関する研究）
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　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、チオラート配位子を有するパラジウム及び白金2価錯体と不飽和有機化合物との反応について述べたものである。本論文は、緒言と本論三章及び総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について述べた。

第1章では、ジスルフィドがイソシアニドに付加する遷移金属触媒反応について述べた。この触媒反応では、パラジウム錯体が最も高い触媒活性を示し、白金錯体は触媒活性を示さなかった。触媒反応のメカニズムについて知見を得るため、チオラート配位子を2つ有するパラジウム及び白金錯体とイソシアニドとの反応について検討した。その結果、パラジウム－硫黄結合及び白金－硫黄結合へのイソシアニドの挿入反応は可逆で、平衡は原系に偏っていることが示された。また、炭素－硫黄結合形成の還元的脱離が、パラジウムでは可逆的に進行するのに対し、白金では、この過程が熱力学的に不利であることが示された。

第2章では、金属－チオラート結合へのアルキン類の挿入反応を、パラジウム及び白金2価錯体で初めて確認することに成功した。キレートホスフィンを配位子に有するジチオラートパラジウム錯体と電子吸引性内部アルキンとの反応では、アルキンは1つのパラジウム－チオラート結合に連続的に挿入し、最終的に還元的脱離によりパラジウム0価錯体を与えた。一方、対応する白金錯体と電子吸引性内部アルキンとの反応では、アルキンは2つの白金－チオラートに1つずつ挿入した。また、配位子をトリフェニルホスフィンに換えると、末端アルキンの白金－チオラート結合への挿入反応も確認することができた。

第3章では、白金2価錯体からの炭素－硫黄結合形成の還元的脱離が熱力学的に不利であること、及び白金－硫黄結合にアルキンが挿入するという特性を活用して、白金触媒によるアルキン類のカーボチオレーション反応を構築した。

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た。

論文審査の結果の要旨

本論文は、チオラート配位子を有するパラジウム及び白金2価錯体と不飽和有機化合物との反応について述べたも

のである。以下に得られた結果について要約する。

(1)ジスルフィドがイソシアニドに付加する遷移金属触媒反応において、パラジウム錯体が高い触媒活性を示し、白金錯体は触媒活性を示さないことを述べている。触媒反応のメカニズムに関して知見を得るため、チオラート配位子を2つ有するパラジウム及び白金錯体とイソシアニドとの反応を検討しており、その結果、パラジウム－硫黄結合及び白金－硫黄結合へのイソシアニドの挿入反応は可逆で、平衡は原系に偏っていることを示している。また、炭素－硫黄結合形成の還元的脱離が、パラジウムでは可逆的に進行するのに対し、白金では、この過程が熱力学的に不利であることを示している。

(2)金属－チオラート結合へのアルキン類の挿入反応を、パラジウム及び白金2価錯体で初めて確認することに成功している。キレートホスフィンを配位子とするジチオラートパラジウム錯体と電子吸引性内部アルキンとの反応では、アルキンは1つのパラジウム－チオラート結合に連続的に挿入し、最終的に還元的脱離によりパラジウム0価錯体を生成するのに対し、対応する白金錯体と電子吸引性内部アルキンとの反応では、2つの白金－チオラート結合にアルキンが1分子ずつ挿入することを見出している。また、末端アルキンの白金－チオラート結合への挿入反応も、配位子をトリフェニルホスフィンに代えることにより確認している。

(3)白金2価錯体からの炭素－硫黄結合形成の還元的脱離が熱力学的に不利であること、及び白金－硫黄結合にアルキンが挿入するという白金錯体の特性を利用した触媒反応を構築している。

以上のように本論文は、チオラート配位子を有するパラジウム及び白金2価錯体の不飽和有機化合物に対する反応性を明らかにしており、有機金属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。