OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on the Transformations of Platinum Complexes Involving Organosulfur Groups
Author(s)	大高, 敦
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44286
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	大高 敦（おおたか あつし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 17793 号
学位授与年月日	平成15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 Transformations of Platinum Complexes Involving Organosulfur Groups （有機硫黄官能基が関与する白金錯体の変換反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 黒澤 英夫 （副査） 教授 野村 正勝　教授 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 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、有機硫黄官能基が関与する白金錯体の変換反応について述べたものである。本論文は、緒言と本論四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、非環式ビニルスルフィドのゼロ価白金錯体への酸化的付加について述べた。種々の置換基を有するビニルスルフィドとゼロ価白金錯体との反応を詳細に検討した結果、ビニルスルフィドのβ位にαアニオンを安定化することのできる置換基を二つ導入することが、従来開裂が困難であると考えられてきたビニル炭素－硫黄結合を温和な条件下で開裂するために必須であることを示した。

第2章では、フェニルアセチレンとヒドリド白金錯体との反応において、系中にチオールが存在するとフェニルアセチレンがヒドリド白金錯体の白金－水素結合間にトランス挿入することを述べた。この反応は光照射によって促進されること、また反応条件を選択することによって、挿入反応の位置および立体選択性が制御できることも示した。

第3章では、白金触媒によるアルキン類のカーボチオレーションにおいてジチオラート白金錯体が触媒活性種であることを述べた。またジチオラート白金錯体を活性種とした反応機構を提案し、それに含まれる素反応についても詳細に検討した結果、提案した反応機構が妥当であることを示した。

第4章では、イミノホスフィンを白金錯体の配位子として用いると、イミノ炭素－水素結合が可逆的に白金に酸化的付加することを述べた。イミノ炭素－水素結合のゼロ価白金錯体への酸化的付加およびヒドリド白金錯体からのイミノ炭素－水素結合の還元的脱離反応が室温で進行すること、反応系が平衡であることを確認し、反応機構に関する検討についても述べた。

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、有機硫黄官能基が関与する白金錯体の変換反応について見出した新規な知見を述べたものである。以下に得られた結果について要約する。

(1) ビニルスルフィドの置換基の位置および種類がこの基質のゼロ価白金錯体への酸化的付加に大きな影響を及ぼしていることを示している。とりわけβ位に炭素アニオンを安定化できる置換基を二つ導入すれば、従来開裂が非常に困難であると考えられてきたビニル炭素－硫黄結合を容易に開裂できることを示したことは注目される。

(2) フェニルアセチレンと白金ヒドリド錯体との反応において、チオールと可視光が反応の立体化学に大きな影響を及ぼすことを述べている。なかでもチオールが存在する場合のみフェニルアセチレンがヒドリド白金錯体の白金－水素結合間にトランス挿入することを初めて見出している。

(3) 白金触媒によるアルキン類のヒドロチオレーションにおいて、従来仮定されていたヒドリド白金錯体に代わってビスチオラート白金錯体を活性種とした新規な反応機構を提案し、初めてこれを実験的に検証している。

(4) 配位子の解離を伴ったイミノホスフィンの炭素－水素結合のゼロ価白金への酸化的付加反応が可逆的な過程であることを示している。

以上のように本論文は、有機硫黄官能基が関与する白金錯体の変換反応の詳細を明らかにしており、均一系触媒化学、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。