

| | |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | Mechanistic Studies on the Reactions of Organochalcogen Compounds with Transition-Metal Complexes |
| Author(s) | 加藤, 友寛 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | none |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/46965 |
| DOI | |
| rights | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

| | |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏名 | 加藤友寛 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 第 20273 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 18 年 3 月 24 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 the Reactions of Organochalcogen Compounds with Transition-Metal Complexes (有機カルコゲン化合物と遷移金属錯体の反応の機構に関する研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 神戸 宣明 (副査) 教授 井上 佳久 教授 茶谷 直人 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 黒澤 英夫 教授 三浦 雅博 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 田中 稔 |

論文内容の要旨

本論文は、第 10 族遷移金属錯体 M (M=Pd, Pt) による C-X (X=S, Se) 結合の開裂と生成の方向性が、基質と試薬の組み合わせにより柔軟に制御可能であることを活用し、有機カルコゲン化合物と遷移金属錯体との反応の機構を詳細に検討した結果についてまとめたものである。本論文は、緒言、本論 5 章、及び総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、及び研究の概略について述べている。

第 1 章では、非環式ビニルセレニドの白金ゼロ価錯体への酸化的付加が、セレニドの α -炭素への白金の求核攻撃により生成する、双性イオン型の中間体 (あるいは遷移状態) を経て進行している可能性を示した。また、対応するビニルスルフィドの酸化的付加では α -アニオン安定化効果を有する置換基が β -炭素上に 2 つ存在することが必須であるのに対し、ビニルセレニドはより高い反応性を有し、置換基が 1 つしか存在しない場合でも酸化的付加が効率良く進行することを明らかにした。

第 2 章では、 α, β -不飽和チオエステルの白金ゼロ価錯体への酸化的付加について、硫黄上の置換基を変化させることにより、反応の熱力学的及び速度論的情報が得られることを見出した。詳細な検討の結果、酸化的付加には白金が C-S 結合へ直接的に接近するルートと白金の β -炭素への求核攻撃を経由するルートの 2 種類の反応経路が存在し得ることが示唆された。

第 3 章では、 α, β -不飽和チオエステルの白金ゼロ価錯体への酸化的付加により生成するアシル白金錯体の脱カルボニル化において、 β -*cis* 位に存在する SAr 基のローンペアーが白金に分子内配位することにより、一酸化炭素の脱離が著しく促進されることを明らかにした。この原理はパラジウム錯体を用いるアリールチオエステルの触媒的脱カルボニル化反応にも適用可能であることを示した。

第 4 章では、飽和系酸ハライド類の白金ゼロ価錯体への酸化的付加について、実際に観測された反応速度とモデル化合物の理論計算の結果を比較することにより、反応がヘテロ原子上のローンペアーの白金への配位を経て進行し、その配位能力が反応速度を支配する 1 つの要因となっている可能性を示した。

第 5 章では、スルフェンアミドと一酸化炭素による末端アルキン類のチオカルバモイル化反応が、触媒として

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{PPh}_3/n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 、基質として硫黄上に 2,4,5-*tri*-Cl 基を有するスルフェンアミドを用いることにより、効率良く進行することを見出した。

総括では、得られた主要な成果とその意義をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機カルコゲン化合物と第 10 族遷移金属錯体との反応の機構を詳細に検討した結果についてまとめたものであり、緒言、本論 5 章及び総括より成っている。本研究により得られた主な成果は次の通りである。

- (1) 非環式ビニルセレニドの白金ゼロ価錯体への酸化的付加反応について、置換基の効果を詳細に検討し、本反応が Se に結合する炭素への白金の求核攻撃を経る機構により進行している可能性が高いことを示している。また、対応するビニルスルフィドとの反応性の相違についても明らかにしている。
- (2) α, β -不飽和チオエステルの白金ゼロ価錯体への酸化的付加の機構を詳細に検討し、反応には、白金がチオエステルの C-S 結合に直接接近するルートと、 β -炭素への白金の求核攻撃を経由するルートの 2 種類の経路が存在し得ることを示している。
- (3) α, β -不飽和チオエステルの白金ゼロ価錯体への酸化的付加により生成するアシル白金錯体の脱カルボニル化反応において、 β -*cis*位に存在する SAR 基の非共有電子対が白金に分子内配位することにより、一酸化炭素の脱離が著しく促進されることを明らかにしている。さらに、この原理がパラジウム錯体を用いるアリールチオエステルの触媒的脱カルボニル化反応にも応用できることを明らかにしている。
- (4) アルキル基を有する酸ハライド類の白金ゼロ価錯体への酸化的付加反応について、実験により得られた反応速度とモデル化合物の理論計算の結果を比較することにより、反応がヘテロ原子の白金への配位を経て進行する機構を提案し、その配位能力が反応速度を支配する 1 つの要因である可能性を提示している。
- (5) スルフェンアミドと一酸化炭素による末端アルキン類のチオカルバモイル化反応が、触媒としてパラジウム-ホスフィン錯体、基質として硫黄上に適当なアリール基を有するスルフェンアミドを用いることにより、効率良く進行することを見出している。

以上のように、本論文は種々の有機カルコゲン化合物と第 10 族遷移金属錯体との反応を詳細に検討し、反応機構に関する新しい知見を明らかにしている。これらの成果は有機金属化学、均一系触媒化学及び有機合成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論文として価値あるものと認める。