

Title	Syntheses and Properties of Dinuclear Complexes of Samarium and Palladium
Author(s)	大野, 浩司
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47336
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	おおのこうし 大野浩司
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第20608号
学位授与年月日	平成18年6月16日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Syntheses and Properties of Dinuclear Complexes of Samarium and Palladium (サマリウムおよびパラジウム二核錯体の合成と特性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真島 和志 (副査) 教授 北山 辰樹 教授 直田 健

論文内容の要旨

本論文は新規配位子の合成および、それを支持配位子とする二核金属錯体の合成およびその特性についての研究について論じている。

不斉配位子を持つサマリウム二核錯体とこの錯体を触媒とするアリルケトン類の水素移動型還元反応を行ない、反応性および選択性が、対応する単核のサマリウム錯体よりも優れていることを見いだした。IPA中25°Cでアセトフェノンの水素移動型還元反応において、(R)-フェネチルアルコールが光学収率95%ee、転化率>99%で得られた。一方、対応する単核錯体を触媒として用いた場合には、(R)-フェネチルアルコールが光学収率82%ee、転化率77%でしか得られなかったことからサマリウム二核錯体が優れていることを明らかにした。

次に、ビスイミノフェノキシ配位子を用いてパラジウム二核錯体が合成できることを見いだした。配位子のナトリウム塩に対して2当量のPdCl₂(PhCN)₂または2当量の(cod)PdMeClを反応させるとパラジウム二核錯体が生成する。反応経路を調べるために、トルエン中で1当量のPdCl₂(PhCN)₂を反応させたところ、空気、水に対して不安定な化合物が得られた。この化合物にもう1当量のPdCl₂(PhCN)₂を加えると目的のパラジウム二核錯体を得ることができることから、反応は段階的に進行していることが分かった。

更に、フルオロアルコールを持つ非対称なビスイミノフェノキシ配位子の合成を行なった。配位子のナトリウム塩に2当量のPdCl₂(PhCN)₂を反応させるとパラジウム二核錯体が生成した。

最後に p-cresol の 2,6 位に amine および imine を持つ非対称な配位子の合成と、それを支持配位子とするパラジウム二核錯体の合成を行なった。配位子のナトリウム塩と2当量の(cod)PdMeClから、パラジウム二核金属錯体の合成を行なった。NMR測定から2つのパラジウム原子はそれぞれメチル基を有することが分かった。また、1当量のPdCl₂(PhCN)₂と1当量の(cod)PdMeClを反応させて合成したパラジウム二核錯体ではフェノキシイミン部分に配位しているパラジウム原子がメチル基を有することも分かった。

これらのパラジウム錯体の構造について詳しく記述している。

論文審査の結果の要旨

本論文の第1章においては、生体内において生理活性物質の代謝に重要な働きを担っている金属酵素の活性部位の多くが、近傍に2つの金属中心を持つ構造を持っていることから、これらの二核金属酵素の構造および、2核金属酵素活性中心の反応モデルとしての二核金属錯体触媒による合成反応について本研究の背景を詳しく述べるとともに、二核金属錯体を合成する意義を述べている。

本論文の第2章では、2つの金属を近傍に保持できるアルコール性不斉多座配位子の合成を行い、これを支持配位子とするサマリウム二核錯体の合成を行なった。さらに、サマリウム二核錯体を触媒前駆体として用いることにより、アリルケトン類の不斉水素移動型還元反応をにより対応する光学活性アルコールの触媒的合成に成功した。特に、これまで不斉還元反応が難しいとされてきたアセトフェノンを基質に用いた場合でも、優れた不斉還元成功していることは特筆すべき成果である。また、これらの触媒合成において、アルカリ金属塩の存在が、反応に大きく影響することを見だし、金属塩の副生しない触媒調整法を新たに開拓した。対応する単核の錯体を用いた場合よりも反応性や選択性に大きな向上が見られたことから、これらの成果は二核金属錯体の優位性を示した成果といえる。

本論文の後半の第3章から第5章においては、パラジウムの二核錯体の合成を系統的に行ない、各種スペクトルおよびX線構造解析によりその構造を明らかにした。特に、ビスイミノフェノキシ配位子を支持配位子とするパラジウム二核錯体の溶液中および固体での構造をそれぞれNMRおよび単結晶X線構造解析により明らかにした。また、非対称なアミノイミノフェノキシ配位子を持つパラジウム単核およびパラジウム二核錯体に関しても合成に成功し、それらの構造を各種スペクトルより明らかにした。

以上のように、本論文はサマリウムとパラジウムに関して、2つの金属を近傍に保持できる新たな配位子の合成を行ない、それらを支持配位子とする二核金属錯体の合成を系統的に行なうと同時に、サマリウム二核錯体を触媒前駆体に用いた水素移動型還元反応において、対応する単核の錯体よりも反応性や選択性について優れていることを明確に示したことは、錯体化学および合成化学の分野の発展に寄与するものであり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。