The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Insertion of Alkynes into Platinum-Sulfur Bond
Author(s)	山下, 史一
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48704
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

【18】

氏　　名	山　下　史　一（やま　した　ふみ　かず）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１９８７　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科応用化学専攻
学　位　論　文　名	Studies on Insertion of Alkynes into Platinum-Sulfur Bond （アルキンの白金－硫黄結合間への挿入反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　神戸　宣明 （副査） 教　授　三浦　雅博　　教　授　茶谷　直人　　教　授　井上　佳久 教　授　明石　　満　　教　授　馬場　章夫　　教　授　生越　専介 教　授　真嶋　哲朗　　教　授　安蘇　芳雄　　教　授　芝田　育也

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は白金－硫黄結合間へのアルキン類の挿入反応に関する研究について述べたものであり、緒言、本論４章及び総括より構成されている。

緒言では本研究の背景と目的について述べている。

第１章では、C－Pt－S および S－Pt－S 骨格を有する錯体と末端アルキンとの反応において、カーボチオレーション及びジスルフィドの付加反応の生成物及びゼロ価の白金錯体が確認されることを示した。また、S－Pt－S 型の錯体を用いた反応では、中間体と考えられるビニル白金錯体の生成が観測され、白金－硫黄結合間へのアルキン挿入が進行していることを確認した。また、アルキン挿入反応に続く還元的脱離反応や２分子目のアルキン挿入反応が進行することを明らかにした。

第２章では、ピリジンを用いることにより、ジクロロ白金錯体とチオールから塩素とチオラートを配位子として有する白金錯体が効率よく合成可能であることを示した。本反応では、基質として種々の置換基を有するアリールチオールを用いることにより対応する Cl－Pt－S 骨格を有する錯体が得られた。また、反応に用いたピリジンは塩基として働くだけではなく、錯体のシス体からトランス体への異性化を促進していることを明らかにした。

第３章では、第２章で合成した Cl－Pt－S 骨格を有する錯体と末端アルキンとを反応させることにより、白金－硫黄結合間へのアルキン挿入によるビニル白金錯体の生成過程のみを観測可能であることを示した。生成したビニル白金錯体を単離し構造決定することにより、本反応系のアルキン挿入の位置及び立体選択性が、以前に報告されている触媒反応で得られる生成物の構造から予想される選択性と一致することを確認した。また、本アルキン挿入反応はアリールチオラート上のオルト位にフッ素以外のハロゲン原子が導入されると大きく促進されることを明らかにした。また、この「オルトハロゲン効果」は、S－Pt－S 骨格を有する錯体におけるアルキン挿入反応や Pd 触媒を用いるアリールジスルフィドのアルキンへの付加反応においても発現することを見出した。

第４章では、Cl－Pt－S 骨格を有する錯体を用いた量論反応において、分子内の適当な位置に酸素官能基を有する内部アルキンが白金－硫黄結合間へ挿入することを明らかにした。また、白金触媒存在下、チオエステルを用いた内部アルキンのアリールチオレーション反応が効率よ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た。

論文審査の結果の要旨

本論文は、白金錯体の白金－硫黄結合間へのアルキン類の挿入反応を詳細に検討し、その研究成果をまとめたものであり、緒言、本論４章及び総括より構成されている。

本研究により得られた主な成果は次の通りである。

⑴　C－Pt－S および S－Pt－S 結合を有する白金錯体が、白金触媒を用いる有機硫黄化合物のアルキンへの触媒的付加反応における中間活性種として生成している可能性が高いことを明らかにしている。S－Pt－S 型の錯体とアルキンとの反応では、白金－硫黄結合間へのアルキン挿入反応と還元的脱離反応は競争的に進行し、アルキンを１分子組み込んだ付加生成物と２分子組み込んだ付加化合物が共に得られることを明らかにしている。

⑵　ジクロロ白金錯体とチオールとの反応にピリジンを添加剤として加えることにより、白金上の一つの塩素がチオラート基により選択的に置換されることを見出し、塩素とチオラートを配位子として有する種々の白金錯体の効率的な合成法の開発に成功している。また、この反応の経路およびピリジンの作用を詳細に検討し、白金錯体の反応性に関する重要な知見を得ている。

⑶　Cl－Pt－S 骨格を有する白金錯体を用いることにより、白金－硫黄結合間へのアルキン挿入を経て生成するビニル白金錯体の確認に成功している。このビニル白金錯体を単離し構造を決定することにより、アルキン挿入反応の位置及び立体選択性を解明している。また、本アルキン挿入反応が芳香族チオラートのオルト位にフッ素以外のハロゲン原子を導入することにより大きく促進されることを見出すとともに、Pd 錯体を用いる芳香族ジスルフィドのアルキンへの付加反応等の類似の触媒反応においても、この「オルトハロゲン効果」が発現することを示している。

⑷　反応性が低いと考えられている内部アルキンにおいても、分子内の適当な位置に酸素官能基を導入することにより、白金－硫黄結合間への挿入が効率よく進行することを明らかにしている。この知見を基に、種々のチオエステルの内部アルキンへの触媒的付加反応を開発している。

以上のように、本論文は硫黄配位子を有する白金錯体とアルキンとの基本的な反応過程の詳細を明らかにし、またその知見を応用して遷移金属触媒を利用する有用な含硫黄化合物の合成反応を開発している。これらの成果は、触媒化学、有機金属化学およ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。