



Title	Studies on Catalytic Syntheses of Five-Membered Cyclic Compounds via β -Unsaturated Metal Alkylidene Intermediates
Author(s)	秋山, 拓弥
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101728
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏 名 (秋 山 拓 弥)	
論文題名	Studies on Catalytic Syntheses of Five-Membered Cyclic Compounds via β -Unsaturated Metal Alkylidene Intermediates (β -不飽和金属アルキリデン中間体の発生を経る触媒的な 5 員環化合物の合成に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、金属アルキリデン錯体あるいは金属イミド錯体とアルキンのメタセシス反応による β-不飽和金属アルキリデン中間体の発生を鍵段階とする、アルキンとシクロプロペンの [2+2+1]-環化付加反応による多置換シクロペンタジエンの合成、ならびにジアリールアセチレンとアゾアレーンの [2+2+1]-環化付加反応によるマルチアリアル化ピロールの合成に関する研究成果についてまとめたものである。</p> <p>炭素—炭素結合や炭素—ヘテロ元素結合を効率的かつ選択的に構築する有機合成反応は、医薬品や有機機能材料などの有用な有機化合物の安定供給を実現するうえで必要不可欠な科学技術である。なかでも、遷移金属錯体を触媒とする不飽和有機化合物の元素間多重結合への付加反応は、原子効率や選択性に優れる化学結合形成の手法である。このような触媒反応は一般に、金属—典型元素間単結合あるいは多重結合への不飽和有機化合物の挿入反応による反応性に富んだ有機金属化学種の発生を鍵段階としている。本学位申請者は、金属アルキリデン錯体や金属イミド錯体の金属—典型元素間二重結合に対してアルキンの炭素—炭素三重結合が挿入することにより生じる β-不飽和金属アルキリデン中間体を経る 5 員環化合物の合成反応に着目し、前周期遷移金属の低原子価錯体を活用した 5 員環化合物の触媒的な合成反応の開発に取り組んだ。</p> <p>第一章では General Introduction として、金属アルキリデン錯体または金属イミド錯体とアルキンのメタセシス反応による β-不飽和金属アルキリデン中間体の発生を経る分子変換反応について概観し、特に β-不飽和金属アルキリデン中間体に特有の反応である環化付加反応について、その実際の反応例と詳細な反応機構を含めて記載している。</p> <p>第二章では、六塩化タングステンおよび有機ケイ素還元剤である Si-Me₂-DHP から発生する低原子価タングステンを触媒としたアゾアレーンとジアリールアセチレンの [2+2+1]-環化付加反応によるマルチアリアル化ピロールの合成反応について記載している。本反応はタングステン錯体のみが高特異的に高い触媒活性を示し、他の 4–6 族遷移金属イミド錯体では触媒サイクル中の素反応に高い活性化障壁が存在する、あるいは副反応や触媒失活に向かう経路が存在するために低活性となることを実験的および計算化学的手法により明らかにした。</p> <p>第三章では、五塩化ニオブと有機ケイ素還元剤である Si-Me-CHD から生じる低原子価ニオブ種を触媒とし、配位子として PPh₃ を添加した条件において 3,3-二置換シクロプロペンと 2 分子のアルキンの [2+2+1]-環化付加反応が効率的に進行し、多置換シクロペンタジエン誘導体が見出されることを見出した。</p> <p>第四章では、四価タングステンイミド錯体が 3,3-二置換シクロプロペンとアルキンの [2+2+1]-環化付加反応による多置換シクロペンタジエン合成の触媒となることを見出した。さらに、タングステンアルケニルアルキリデン錯体と 3-ヘキシンの当量反応により、反応中間体であるジェニルアルキリデン錯体を単離することに成功した。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (秋 山 拓 弥)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	草 本 哲 郎
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	教 授	鷹 谷 絢
	副 査	教 授	劔 隼 人 (大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻)

論文審査の結果の要旨

不飽和多重結合を有する単純な有機分子のカップリング反応により複雑分子を得る有機合成反応は、短行程かつ副生成物も少ない高効率な分子変換法の一つであり、そのための新たな触媒開発は重要な研究対象である。申請者は内部アルキン为原料とする5員環化合物の合成において、一室素源や一炭素源として作用するアゾ化合物やシクロプロペンを活用し、タングステン錯体やニオブ錯体を触媒とする新規カップリング反応の開発に取り組んだ。特に、反応活性種として生じる β 不飽和アルキリデン錯体が、本論文にて開発に成功した二種類の反応に共通する中間体であることを見出し、その反応性を実験的および計算化学的手法を用いて明らかにした。本論文は研究背景の説明に続き、研究成果が三つの章に整理されている。

第二章では、アゾ化合物とジアリールアルキンを基質として用い、タングステン触媒系によるアリール化ピロール合成反応についてまとめている。一連の前周期遷移金属触媒の同反応に対する触媒活性を比較し、活性の低い触媒系においては、その要因を計算化学により明らかにするとともに、不活性化に至る反応を実験的にも追跡することで、タングステン触媒が最適であることを証明している。

第三章ではシクロプロペンと内部アルキンを基質として用い、低原子価ニオブ触媒を用いることによるシクロペンタジエン合成をまとめている。特に、この反応の開始段階が1分子のシクロプロペンと内部アセチレンからなる5員環メタラシクロペンテン中間体の形成と続く β 開裂による β 不飽和アルキリデン錯体の生成にあることを、計算化学的手法を用いて明らかにした。

第四章では、同反応がイミドタングステン錯体を触媒としても進行することを見出し、特に、生成物のアルケン部位がニオブ触媒系と比較して高い選択性をもって生成物を与えることを明らかにした。

以上のように、本論文では、タングステン錯体およびニオブ錯体を触媒として、ピロール誘導体やシクロペンタジエン誘導体を触媒的に合成できること、また、その詳細な触媒機構の解明を通じ、それぞれの錯体が高活性な触媒として作用する要因を明らかにした。よって本論文を博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。