

Title	Studies on Salt-free Reduction of Early Transition Metals by Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadienes and Bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadienes
Author(s)	齊藤, 輝彦
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34519">https://hdl.handle.net/11094/34519</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;大阪大学の博士論文について&lt;/a&gt;</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 齊 藤 輝 彦 )	
論文題名	<b>Studies on Salt-free Reduction of Early Transition Metals by Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadienes and Bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadienes</b> (ビストリメチルシリル置換シクロヘキサジエンおよびジアザシクロヘキサジエンを用いた金属塩副生を伴わない前周期遷移金属の還元法に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、トリメチルシリル基で置換されたシクロヘキサジエン誘導体およびジアザシクロヘキサジエン誘導体、ジヒドロピリジン誘導体を用いた還元剤由来の金属塩の副生を伴わない前周期遷移金属錯体の還元法の開発および、その還元法によって得られる低酸化数状態の金属種（低原子価金属種）を用いた錯体合成法および触媒反応開発についてまとめたものである。</p> <p>第1章では、<b>General Introduction</b> として前周期遷移金属の低原子価種の合成と反応性を概観し、さらに塩の副生を伴わない前周期遷移金属低原子価種の発生活法として有機物による前周期遷移金属塩化物の還元法の例を記している。</p> <p>第2章では、3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体による低原子価タンタル種発生活法を用いた酸化還元活性な配位子を有する錯体の合成について記載している。可逆な酸化還元挙動を示す1,4-ジアザ-1,3-ブタジエン配位子（<math>\alpha</math>-ジイミン配位子）存在下、3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体を用いて”TaCl<sub>3</sub>”を発生させることで (<math>\alpha</math>-diimine)TaCl<sub>3</sub>の合成に成功した。また得られた錯体に対して四塩化炭素を作用させるとジアニオン性 <math>\alpha</math>-ジイミン配位子の酸化を伴って四塩化炭素の炭素-塩素結合が活性化され三塩化炭素ラジカルを発生できることを見出した。この反応の中間体として考えられるモノアニオン性の <math>\alpha</math>-ジイミン配位子を有する (<math>\alpha</math>-diimine)TaCl<sub>4</sub>も3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体による低原子価タンタル種発生活法によって別途合成し、炭素ラジカルとの反応を検討することで反応機構研究も行った。</p> <p>第3章では、1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,4-ジアザ-2,5-シクロヘキサジエン誘導体を用いた前周期遷移金属錯体の還元反応について記載した。電子豊富な有機ケイ素化合物であるトリメチルシリル置換1,4-ジアザ-2,5-シクロヘキサジエン誘導体は、3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体では還元が困難なシクロペンタジエニル配位子などの電子供与性配位子を有する金属錯体を還元することができることを見出した。二塩化チタノセンと1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,4-ジアザ-2,5-シクロヘキサジエンを反応させるとピラジン架橋チタノセン3価錯体が生成した。さらにジヒドロピラジン骨格にメチル基を導入したケイ素化合物では二塩化チタノセンを反応させるとメチル基と中心金属の立体反発によって還元の際に副生するピラジン誘導体が中心金属に配位できず塩素架橋チタノセン三価錯体が生成することを見出した。</p> <p>第4章では、3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体を用いて発生させた”TaCl<sub>3</sub>”種による高活性高選択的なエチレン三量化反応について述べている。塩の副生を伴わずに非常に高活性な低原子価タンタル種を発生できることから、98%以上の選択性で 1-ヘキセンが生成し、触媒活性も1000 TOF以上と非常に優れた触媒系となることを見出した。また塩の副生を伴わない本反応の特徴を活かして、5員環化合物（タンタラシクロペンタン）を<sup>1</sup>H NMRによって直接観測することにも成功した。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 齊 藤 輝 彦 )			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教 授	真 島 和 志
	副 査	教 授	戸 部 義 人
	副 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	Jun Okuda
	副 査	准教授	劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、トリメチルシリル基で置換されたシクロヘキサジエン誘導体およびジアザシクロヘキサジエン誘導体、ジヒドロビピリジン誘導体を用いた還元剤由来の金属塩の副生を伴わない前周期遷移金属錯体の新しい還元法の開発をおこなった研究を学位論文としてまとめたものであり、新たな還元法によって得られた前周期遷移金属の低原子価金属種を用いた触媒反応への開発に繋げていることから優れた学位論文である。

遷移金属錯体を触媒成分とする高選択的かつ高活性な触媒反応を開発することは、医薬品や機能性物質などの有用有機化合物合成に必須であり、貴金属を成分とする触媒に関して、基礎と実用の両面から活潑な研究が国内外で行われている。近年、卑金属を用いた触媒の開発が社会的に求められており、これらの金属に結合した配位子に酸化還元過程を担わせることにより（酸化還元活性配位子）、第一周期遷移金属錯体などにおいて、錯体全体として2電子酸化還元過程を実現し、炭素-炭素結合形成反応などの優れた触媒となることが報告され、貴金属の安価な代替触媒として注目されている。

このような研究背景において、齊藤君は、本学位論文において、前周期遷移金属の新しい低原子価種の新しい発生法の開発をおこなった成果をまとめている。前周期遷移金属の低原子価種を発生しようとする、従来は、高原子価金属種をアルカリ金属などの強力な還元剤を用いて還元していた。そのため、副生する還元剤由来の金属塩が配位子や前周期遷移金属の低原子価金属種と強く相互作用してアート型錯体を形成し、しばしば、目的とする錯体の単離を妨げていた。齊藤君は、前周期遷移金属の低原子価化学種を発生させる新しい手法として、従来から用いられている金属をベースとした還元剤に代わり、3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体および1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,4-ジアザ-2,5-シクロヘキサジエン誘導体を用いた金属塩を副生しない新しい還元法を開発した。これらの還元剤は、還元の際に生じる副生成物がクロロトリメチルシランと対応する芳香族および複素芳香族化合物であり除去が容易であることから、非常に高活性かつ純粋な低原子価金属種を還元剤由来の金属塩の副生を伴うことなく発生することができる点が画期的である。齊藤君は、3,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-シクロヘキサジエン誘導体によって発生させた五族遷移金属の低原子価種を用いて酸化還元活性な $\alpha$ -ジイミン配位子を有する金属錯体の合成法、およびエチレン三量体の触媒反応の開発に成功した。さらに1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,4-ジアザ-2,5-シクロヘキサジエン誘導体が、電子供与性配位子を有する4族遷移金属錯体の還元に対して有効であることを見出した。これらの成果は学術的だけでなく工業的な応用にも繋がる可能性を持つことから注目されており、今後、有機金属化学および触媒化学の分野の発展に貢献する成果である。

以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。