



Title	前周期遷移金属メタラサイクルの合成および選択的反応に関する研究
Author(s)	真島, 和志
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35118
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

氏名・（本籍）	ま 真	しま 島	かず 和	し 志
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7 1 5 7	号	
学位授与の日付	昭和 61 年 3 月 18 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	前周期遷移金属メタラサイクルの合成および 選択的反応に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教 授 高橋 成年			
	(副査)			
	教 授 三角 莊一 教 授 村田 一郎 教 授 中村 晃			

論 文 内 容 の 要 旨

オレフィンの二量化やメタセシス反応などにおいて、メタラサイクル化合物が重要な反応中間体である場合が多いが、まだ十分にその性質は解明されていない。

著者は、メタラサイクルに関する基礎的知見を得ることを目的として、有機金属化学の手法を駆使し、メタラサイクルを合成単離し、反応性と構造の関連性を明らかにした。

第 1 に、チタナシクロペンタン体を、歪化合物であるメチレンシクロプロパンを用いて安定化し、単離することに初めて成功した。熱反応において、これまで 4 族メタラサイクルでは、見いだされていなかった還元的脱離によるシクロブタン誘導体の生成を初めて確認した。

次に、これまで不安定であると考えられてきた前周期遷移金属のジェン化合物を合成する簡便な方法を確立した。ジェンは一般に、S—シスの形で金属に配位するが、Zr や Hf の場合、S—トランスで配位できることを明らかにした。このことは、ジェンの重合反応の機構を考える上で重要な知見である。また、S—シス錯体も合成でき、配位様式は、8—10 族金属と異なり、 η^2 -メタラシクロ-3-ペンテン構造で表わされることを明らかにした。一般に Zr と Hf の無機化合物は、ランタノイド収縮のため、化学的性質は同じであるが、ジェン化合物では、大きく異なることを明らかにした。さらに、Ta (5 族金属) のジェン化合物も η^2 -メタラシクロ-3-ペンテン構造であることも明らかにした。

次に、Zr のイソブレン錯体とオレフィン、アセチレンの反応が、位置選択的におこり、 σ 、 π -アリル錯体を与えることを見いだした。また、ケントやニトリルとは、位置選択的に反応し 7 員環化合物を与えることを見いだした。この反応は、テルペノイド合成に応用できる。また、Zr 上で三成分を位置選択的に反応させることにも成功した。

最近注目を集めている酸素を含むメタラサイクルを検討した。Zrの5員環化合物を合成した。配位子により二量体と単量体の化合物が得られ、これらの熱反応を行い、二量体と単量体で生成物の比率が大きく違ってくることを見いだした。重水素ラベル実験から得た結果は、Zr金属の強い oxophilicity を反映していることを明らかとした。

論文の審査結果の要旨

近年有機金属化合物を反応試薬あるいは触媒として利用する有機合成の研究が盛んに行なわれ、そのいくつかは工業的規模で実用化されている。そのなかで、オレフィンの低重合やメタセシス反応などでは、メタラサイクルと総称される金属を含む環状化合物が反応中間体として重要な役割を演じていることが指摘され注目を集めているが、メタラサイクル錯体の性質についてはまだよく分っていない。

真島君は、特に前周期遷移金属に着目し、その特性を利用して、種々のメタラサイクル錯体を合成、単離しそれらの性質、構造との関連などを種々の角度から検討し、以下の興味ある知見を得た。即ち、有機金属化学の方法を駆使して、チタナシクロペンタンの合成に初めて成功し、更にジルコンやハフニウム、タンタルのジエン錯体を独自の方法で合成してこれらのジエン錯体のX線構造解析などの結果から η^2 -メタラシクロ-3-ペンテンとして表わすのが妥当であることを明らかにすると共に、環内に酸素を含むメタラサイクルの合成も含めて前周期遷移金属メタラサイクルの一般的合成法を確立した。また4族メタラサイクルでは未知であった還元的脱離によるシクロブタンの生成過程をチタナシクロペンタンの熱分解で初めて確認したことも注目される。

一方、これらのメタラサイクルの反応性を検討し、例えばジルコンのイソプレン錯体がオレフィン、アセチレンとC-4位で位置選択的に反応してC-C結合形成が行なわれること、ケトンやニトリルとC-1位で反応して7員環生成物を与えること、更にこの反応はテルペノイド合成に応用できることも明らかにした。

以上のように真島君の研究は前周期遷移金属の性質を巧に利用して種々の新規なメタラサイクルの合成法を確立すると共にその基本的な性質および構造との関連性を系統的に明らかにしたもので、これらの成果はメタラサイクル錯体のみならず前周期遷移金属の特異性を理解する上で重要な前進を与えたものと評価でき、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。