



Title	ヘキサペンタエンと遷移金属錯体を用いる新規 π 電子系の合成と性質に関する研究
Author(s)	桑谷, 善之
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37236
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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/>

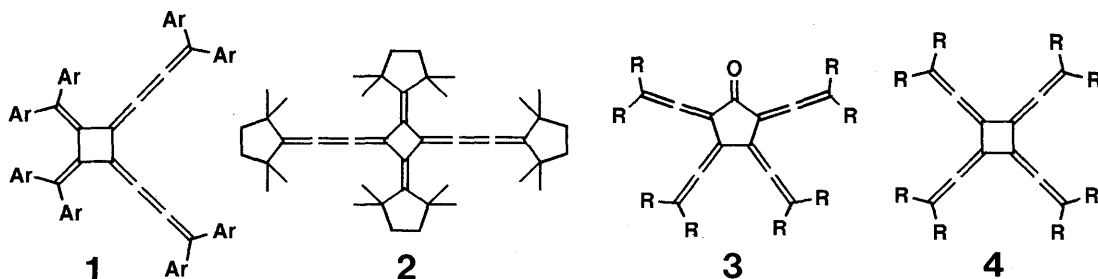
The University of Osaka

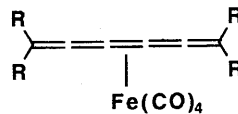
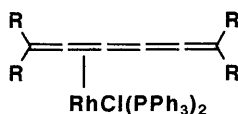
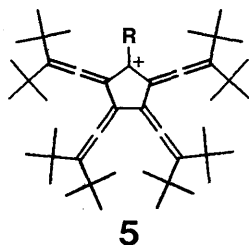
氏名・(本籍)	くわ 菜 谷 善 之
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 9 6 3 8 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 26 日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ヘキサペンタエンと遷移金属錯体を用いる新規 π 電子系の合成と 性質に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 小田 雅司 (副査) 教 授 村田 一郎 教 授 高橋 成年 助教授 伊与田正彦

論文内容の要旨

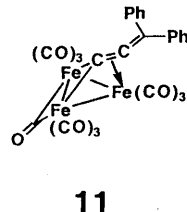
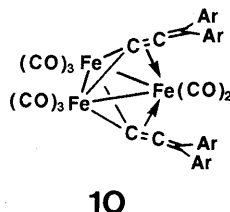
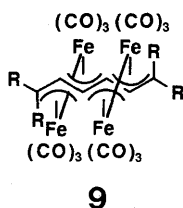
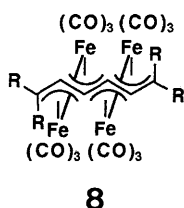
ヘキサペンタエン類は、高次のクムレンとして古くから知られている化合物であり、物理化学的な研究が種々なされているが、その反応に関する研究例は少ない。私は、遷移金属錯体を用いることにより、ヘキサペンタエンの特徴的な結合様式を生かした新規 π 電子系化合物を合成し、その性質について検討した。

まず低原子価ニッケル錯体を用いることにより、ヘキサペンタエン類を選択的に二量化させ、〔4〕ラジアレン誘導体 1、2、4 および〔5〕ラジアレノン誘導体 3 を合成した。ラジアレン 1 の構造は、パラジウム触媒クロスカップリングを用いる別途合成により確認し、その合成法を利用して 1 の類縁体も合成した。また、2 は X 線結晶構造解析により分子構造を確認し、比較的平面に近い構造をしていることを明らかにした。さらに、3 は、X 線構造解析から高い平面性を有する分子であることが示され、これを 5 のカルボカチオンに導き、電子スペクトルの検討を行なった。これらのニッケル触媒反応の置換基に基づく選択性を、 η^2 -ヘキサペンタエン遷移金属錯体 6 および 7 を合成することにより考察した。





次にヘキサペンタエン類と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の反応により、8-10 の新規ヘキサペンタエン鉄カルボニル錯体を合成し、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。錯体8および9は、ヘキサペンタエンが4つの鉄原子に連続的に π -アリアル型で配位した構造を持つ二種の異性体であり、その構造的特徴は、分子軌道計算による結果とよく一致した。また、8から9への熱および光による異性化が観測され、9の方が熱力学的に安定であることがわかった。一方、10はヘキサペンタエンのC-C結合開裂により生成したビス(アレニリデン)型錯体であり、関連したアレニリデン鉄カルボニル錯体11を合成し、10と11の構造を比較検討した。



さらに、ヘキサペンタエンのニッケル触媒反応に関連して、ペンタテトラエン、ベンゾシクロブタジエンに関しても多量化反応を行ない、また、テトラチアフルバレン誘導体に対するパラジウム触媒クロスカップリング反応についても検討した。

論文審査の結果の要旨

二つ以上の連続した二重結合をもつ有機化合物を一般にクムレンといい、特異な構造と高い反応性が特徴である。ヘキサペンタエンは二重結合が五つ連続したクムレンである。最も簡単なクムレンであるアレン(プロパジエン)については数多くの研究がなされているが、ヘキサペンタエン類については不安定なものが多いため研究の数は少ない。本論文はヘキサペンタエンの高い反応性と遷移金属錯体の触媒活性を利用して、特異な構造をもつ新しい π 電子系の合成と物性について研究している。

まず、低原子価ニッケル錯体を用いる二量化を検討し、両端の置換基の種類により、反応位置の異なる二種類の〔4〕ラジアレン誘導体や一酸化炭素の挿入した〔5〕ラジアレン誘導体が得られることを見いだしている。これらの生成物の構造は、著者の開発した別途合成法やX線結晶解析などを駆使して

決定し、それらの詳細な分子構造と性質を明らかにしている。また、先の別途合成法により幾つかの新しい類縁体の合成も行ない、その有用性を実証している。さらに〔5〕ラジアレン誘導体から比較的安定なカルボカチオンが誘導されることを見だし、それらの性質についても論じている。これらのニッケル触媒反応の置換基に基づく選択性についても、ロジウムや鉄などの η^2 -ヘキサペンタエン金属錯体を合成してそれらの反応位置に基づき考察している。

次いで、ヘキサペンタエン類と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の反応を詳細に検討して、鉄原子3～4個を含む、新規な鉄複核錯体を3種見だし、X線結晶構造解析でそれらの構造を明らかにしている。これらの錯体は特異な構造を有しており、その物性を調べるとともに、熱や光による異性化反応、分子軌道計算結果との相関、ならびに生成機構について論じている。

これらの他にも、ヘキサペンタエンの遷移金属錯体触媒反応に関連して、ペンタテトラエンやベンゾシクロブタジエンのニッケル触媒多量化反応やテトラチアフルバレン誘導体のパラジウム触媒クロスカップリング反応についても研究し、興味ある知見を見いだしている。

以上の研究は、有機金属化学ならびに構造有機化学の発展に大いに寄与するものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものとして認める。