



Title	Studies on the Synthesis and Reactivity of $\alpha$ -Cyanocarbanion Complexes of Ruthenium
Author(s)	丹那, 晃央
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42434">https://hdl.handle.net/11094/42434</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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	丹那晃央
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第16310号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on the Synthesis and Reactivity of $\alpha$ -Cyanocarbanion Complexes of Ruthenium (ルテニウム $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の合成とその反応性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一  (副査) 教授 谷 一英 教授 戸部 義人 助教授 直田 健

## 論文内容の要旨

$\alpha$ -シアノカルバニオンはニトリルを基質とする種々の炭素-炭素結合形成反応の活性種となる重要な化学種である。その遷移金属錯体には $\eta^1$ -炭素結合型および $\eta^1$ -窒素配位型の二つの配位様式があり、その電子的構造の違いからそれぞれが全く異なった反応性を示すことが期待されている。しかし現在までその系統的な研究はなされていない。これらの配位構造と反応性の関係を明らかにすることは錯体化学的な興味のみならず、新たな触媒的炭素-炭素結合形成反応を構築する上で重要な知見となり得る。本論文はこのような観点から、相互に配位異性の関係にある炭素結合型および窒素配位型ルテニウムニトリル錯体の選択的合成、およびその反応性について記述したものである。

第一章では本研究の意義、および目的について述べた。

第二章では配位異性体に相当する炭素結合型および窒素配位型 $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の合成について述べた。ルテニウム Cp クロロ錯体と $\alpha$ -シアノカルバニオンのナトリウム塩によるトランスメタル化反応より、炭素結合型(1)および窒素配位型(2)の $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体が選択的に得られることを見出し、 $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の配位異性体の合成を初めて達成した。1、2の安定性について検討したところ、これらの配位構造の安定性は支持配位子による立体的および電子的影響を強く受けており、これらの構造間に配位子特異的な異性化が進行しうることを初めて明らかにした。

第三章では $\alpha$ -シアノカルバニオン架橋構造を有する新規二核錯体の合成とその性質について述べた。炭素結合型錯体の2量化により金属-炭素結合と窒素配位部位の両方を有する2核錯体(3)を合成することに成功し、その分子構造を初めて明らかにした。さらにこの2核錯体3に配位子を添加して加熱することにより、炭素結合型もしくは窒素配位型の単核錯体に選択的に変換することを示した。

第四章では $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の異性化機構について述べた。炭素結合型、窒素配位型 $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体を用いて速度論的検討を行い、これらの異性化が、単分子状態で協奏的に進行する機構と、2核錯体3を経由して分子間で進行する機構の2種類の経路で進行することを明らかにした。

第五章では窒素配位型 $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の炭素-炭素結合形成能とその反応機構について述べた。窒素配位型錯体1と電子求引性置換基を有するオレフィンとの量論反応より、これが共役付加した新規窒素配位型 $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体(4)が得られることを明らかにした。この錯体1および4を用いた速度論的検討を行い、窒素配位型錯体の炭素-炭素結合形成能は親電子剤への直接求核攻撃を鍵反応として発現していることを明らかにした。ま

たこれらの錯体がニトリルのマイケル反応の触媒として機能することを示し、その詳細な触媒サイクルを解明した。

### 論文審査の結果の要旨

$\alpha$ -シアノカルバニオンは炭素-炭素結合形成に不可欠な代表的反応性化学種の1つであるが、その炭素陰イオンの対イオンを含めた正確な構造と反応性に関する知見は基本的な事項でありながらこれまで系統的な研究は行われていない。これらは錯体化学的な興味のみならず、中性条件下にて進行する環境調和型触媒反応の構築の上でも重要な課題である。本論文はこうした背景に基づいて、配位異性体に相当する種々のルテニウム $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の選択的合成とその反応性に関する系統的研究について記述したものである。

著者は、まず $\alpha$ -シアノカルバニオンの補助官能基にスルホニル基、対イオンに低原子価ルテニウム錯体を用いて、炭素結合型および窒素配位型 $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の合成を行い、その両異性体の単離、構造解析に初めて成功している。次いでこれら2つの配位構造が相互に変換できることを初めて明らかにし、外部から配位子を導入する化学制御によって任意の異性体を選択的に合成する手法を開拓している。さらにこれらの異性化における速度論的検討より、分子内協奏的機構、および2核錯体への自己集合と分散を経由する分子間機構の介在を明示している。また筆者は $\alpha$ -シアノカルバニオン錯体の親電子剤への炭素-炭素結合形成能に関する検討を行い、窒素配位型錯体の特異な触媒活性が親電子剤と金属の関与を経由しないイオニックな直接求核攻撃を鍵として発現することを解明している。

以上の結果は、反応活性種としての遷移金属 $\alpha$ -シアノカルバニオンの構造、動的挙動とその機構、さらに親電子剤との反応性に関する基礎的かつ包括的な知見を提供したもので、その成果は有機金属化学および有機合成化学の分野に大きく貢献するものであり、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。