

Title	Sturdies on Formation and Cleavage of Carbon-Carbon Bonds by Iridium Complexes
Author(s)	寺井, 宏樹
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46747
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	寺井宏樹
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第20404号
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Studies on Formation and Cleavage of Carbon-Carbon Bonds by Iridium Complexes (イリジウム錯体による炭素-炭素結合の生成および切断に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 直田 健 (副査) 教授 戸部 義人 教授 真島 和志

論文内容の要旨

イリジウムは大きな d 軌道に基づく強い軌道相互作用により、特に炭素と熱力学的に安定な σ および π 結合を形成する。申請者はイリジウム錯体の有するこの性質を基質および中間体に活用し、炭素-炭素結合の形成と選択的切断にかかる新形式の量論および触媒反応を開拓した。

第一章では軌道論の立場から見たイリジウムと炭素との結合性の概略、および錯体化学や有機合成反応におけるイリジウム化学の背景について記述を行い、本論の導入を行った。第二章ではイリジウムの強い π 結合性に基づく π 平面の背面活性化を用いた新形式の求核置換による炭素-炭素結合の形成反応について述べた。6位に脱離基を有する η^5 -シクロヘキサジエニルイリジウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-6-}exo\text{-OMe})]\text{BF}_4$ はプロ求核剤の存在下に準安定な 6π 電子系の zwitterion 型 benzene 中間体を生成し引き続いての求核反応によって、塩基や触媒なしに炭素プロ求核剤がシクロヘキサジエニル配位子に効率よく導入されることを明らかにした。第三、四章では炭素と安定な σ 結合を形成するイリジウムの性質を触媒プロセスの中間体として構築することで炭素-炭素結合切断と形成を選択的に行う触媒反応に関して記述した。第三章ではイリジウム触媒による歪のないニトリルおよびケトンの炭素-炭素結合を切断する触媒反応について述べた。ニトリルおよびケトンの炭素-水素活性化に続く β -炭素脱離の中間体をイリジウムで安定化することにより効率的かつ選択的に β 、 γ 位間の炭素-炭素結合を切断する触媒反応を開拓した。第四章ではイリジウムおよびロジウム触媒を用いたケトンのアルドール反応について述べた。カチオン性錯体を用いて効率良くカルバニオン中間体を発生させることにより、単純ケトンのアルドール縮合やシクロペンタノン類の三連続アルドール反応による多環芳香族分子の合成手法を開発した。

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、イリジウム錯体を用いる新規な炭素-炭素結合の生成、切断反応に関する研究をまとめたものである。申請者はイリジウムが遷移金属中最も炭素と安定な結合を作る性質に着目し、反応活性種や中間体にイリジウム-

炭素結合を構築することによる活性化エネルギーの低下を利用して以下の反応を開発した。

第一に、申請者はイリジウムの持つ高い π 配位安定化能を利用することで折れ曲がりベンゼン活性種の発生にはじめて成功し、この活性種のユニークな親電子的性質を利用した求核置換反応を開拓した。折れ曲がりベンゼン錯体は η^5 -錯体の熱力学的不安定さにより速い η^6 -アレーン錯体への変換があるため、これまでその発生や捕捉は不可能とされてきた。本反応では6位に脱離基を有する η^5 -シクロヘキサジエニルイリジウム錯体を前駆体として折れ曲がりベンゼン活性種を発生させ、1,3-ジケトンや、シアノ酢酸エチル、スルフォニル化合物、アミノ酸誘導体等の炭素プロ求核剤を用いた活性種のトラップによる炭素-炭素結合の生成反応を開発した。第二に、安定なイリジウム-炭素 σ 結合を触媒プロセスの中間体として構築することで、歪のないニトリルおよびケトンの触媒的かつ選択的な炭素-炭素結合切断反応の開発に成功した。イリジウム触媒による α 位炭素-水素結合活性化とそれに続く β -炭素脱離が触媒反応の鍵となることを、DFT計算等により確認した。第三に、申請者はイリジウム及びロジウム触媒を用いたアルドール反応の研究を行い、カチオン性錯体を用い効率良くカルバニオン中間体を発生させることにより単純ケトンのアルドール縮合やシクロペンタノン類の三連続アルドール反応による簡便な多環芳香族分子の合成手法を開発した。

以上の結果は、イリジウム金属の特徴を活用して炭素-炭素結合の形成、切断反応の新技术を提供するもので、その成果は有機化学および有機金属化学の分野に貢献するものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。