OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis of Tungsten Complexes Bearing Redox-Active α-Diimine and o-Iminoquinone Ligands and Their Catalytic Performance for Ring-Opening Metathesis Polymerization
Author(s)	棚橋, 宏将
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52052
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、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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（　　棚橋　宏将　　）	
論文題名	Synthesis of Tungsten Complexes Bearing Redox-Active α-Diimine and *o*-Iminoquinone Ligands and Their Catalytic Performance for Ring-Opening Metathesis Polymerization （酸化還元活性なα-ジイミンおよび*o*-イミノキノン配位子を有するタングステン錯体の合成と開環メタセシス重合反応触媒としての利用）

論文内容の要旨

本博士論文は、α-ジイミンや*o*-イミノキノン配位子といった酸化還元活性な配位子を有するタングステン錯体の合成と、その錯体を触媒としたノルボルネンの開環メタセシス重合反応についてまとめたものである。

オレフィンメタセシス反応は高分子合成や有機合成において重要な炭素-炭素二重結合形成反応である。シュロック触媒に代表されるモリブデンやタングステンのイミドアルキリデン錯体はオレフィンメタセシス触媒として非常に有用であり、これまでにその反応性や立体選択性を向上させるために様々な補助配位子の導入が検討されてきた。例えば電子吸引性の置換基を有するアルコキシ配位子の導入により中心金属のルイス酸性を高めることで、オレフィンとの反応性が向上する。また、同時に電子供与性の高いピロリル配位子や*N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子などを導入することで、錯体の安定性を維持しつつもさらに高活性、高立体選択的かつ官能基耐性に優れたメタセシス触媒が得られる。すなわち、配位子による錯体の電子的環境の精密制御により高活性なオレフィンメタセシス触媒が合成可能である。

このような背景のもと、申請者は中心金属の電子的環境に応じて中性のジイミン型からジアニオン性のエン-ジアミド型まで多様な配位形式をとることが可能である酸化還元活性なα-ジイミン配位子に注目し、α-ジイミン配位子を導入したタングステン錯体の合成を行った。錯体合成の鍵段階であるα-ジイミンのタングステン錯体への導入を達成するにあたり、副生物として金属塩を発生しない還元剤として1-methyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadieneを用いたタングステン錯体の合成法を開発した。さらにアルキル化反応により合成したα-ジイミン配位子を有するアルキリデン錯体ならびにジアルキル錯体は、ノルボルネンの開環メタセシス重合反応触媒となることが明らかになった。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　棚橋　宏将　）		
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　准教授	劒　隼人

論文審査の結果の要旨

本博士論文はα-ジイミンやo-イミノキノン配位子といった酸化還元活性配位子を有する一連のタングステン錯体の合成を行うとともに、それらのタングステン錯体を触媒とするノルボルネンの開環メタセシス重合反応に関する研究成果について記載されたものである。

棚橋君は、酸化還元活性配位子に着目し、このような配位子を導入することによりタングステン錯体の電子的環境を精密に制御することに挑戦した。棚橋君の研究の独創性は、酸化還元活性配位子であるα-ジイミンやo-イミノキノン配位子をタングステンに導入する新しい反応を開発したことである。すなわち、酸化還元活性配位子を低原子価なタングステンに導入する従来の方法は、アルカリ金属化合物を還元剤として用いるため、副生するアルカリ金属の塩が、低原子価タングステンと分離困難であり、難しいことが知られていた。棚橋君は、このような塩の副生しない新しい還元剤として1-methyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadiene（以下、MBTCDと記載）を用いたタングステン錯体合成法を新たに開発することに成功した。このような新たな合成法の開発により、イミドタングステン錯体ならびにタングステン塩化物に対して酸化還元活性配位子を導入することに成功した点が大きな進展であると評価できる。さらに、新たに合成した酸化還元活性配位子を有するイミドタングステンのアルキリデン錯体が、ノルボルネンの開環メタセシス重合反応触媒となることを見出している。オレフィンメタセシス反応触媒の分野において、配位子の酸化還元特性に注目した最初の研究であり、独創性と新規性が高いといえる。また、学位申請者が開発したMBTCDを用いるアルキリデン錯体合成法や低原子価タングステン錯体合成法は様々な遷移金属錯体触媒の合成にも適用可能であると期待され、今後、当該分野の研究の更なる発展が見込まれる。

このように、棚橋君は、従来困難であるとされてきた問題点に独自のアプローチを実行し、これを見事に解決することに成功している。これらの一連の研究は、博士論文としての完成度は高いと言える。

以上より、本博士論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。