

Title	Carbon-carbon Bond Formation Reactions through C—H Bond Activation Mediated by Early-transition Metal Complexes
Author(s)	長江, 春樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52064
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、 ＜a href="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

論文内容の要旨

氏 名 (長 江 春 樹)

論文題名

Carbon-carbon Bond Formation Reactions through C—H Bond Activation Mediated by
Early-transition Metal Complexes
(前周期遷移金属錯体を用いた炭素—水素結合活性化による炭素—炭素結合形成反応)

論文内容の要旨

本博士論文は、前周期遷移金属錯体を触媒または当量試薬として用いた炭素—水素結合活性化によって形成される金属—炭素結合への不飽和結合の挿入反応による炭素—炭素結合形成反応およびそれらの反応機構についてまとめたものである。

第一章において、本博士論文の研究背景をまとめた。遷移金属錯体を介した有機化合物の炭素—水素結合活性化を経由する分子変換反応は、より短工程で炭素—水素結合に官能基を導入することが可能となるため、環境調和性に優れた反応として近年活発に研究が行われている有機合成反応の分野である。特に、炭素—水素結合活性化後に新たに形成する金属—炭素結合に、アルキンやアルケン、カルボニル化合物、イミン化合物などの不飽和結合有する基質を挿入させる方法は、原子効率が非常に高い有用な炭素—炭素結合形成反応である。これまで、主として後周期遷移金属を用いた触媒的な炭素—水素結合の官能基化反応が研究されてきた。これらの後周期遷移金属による触媒反応においては、酸化的付加と還元的脱離を経て反応が進行することが解明されている。一方、前周期遷移金属を用いた反応は、 σ -結合メタセシス反応を経由するため後周期遷移金属錯体とは異なる反応の達成が可能であるが、研究例が少ない現状である。このような研究背景のもと、本申請者は、炭素—水素結合活性化とそれに続く不飽和結合の挿入反応に対して高い活性を示し得る前周期遷移金属錯体に着目した。

第2章において、エンジアミド配位子を有するアルキル錯体やトリスアミド錯体などのポストメタロセン錯体を用いて、炭素—水素結合活性化を経由する新規反応の開発を行った。その結果、イットリウムアルキル錯体による炭素—水素結合活性化後にオレフィン挿入反応を連続的に進行させることにより、末端に官能基を有するポリマーが得られることを見いだした。この方法は、一つの触媒から炭素—水素結合活性化が最初にかかるため末端官能基化重合反応を達成した最初の例である。

第3章では、希土類のアミド錯体によるピリジンのオルト位炭素—水素結合に引き続きイミンの挿入反応が触媒的に進行した。このようなピリジンのアミノメチル化反応は、前例のない新しい触媒反応である。

さらに、第4章において、本申請者は炭素—水素結合活性化後に錯体が2量化することで、還元的に炭素—炭素結合が形成される脱水素カップリング反応をまとめた。また、第5章において、チタン二核錯体を用いたアリールイミン配位子のオルト位選択的な炭素—水素結合のアルケニル化反応を達成し、それらの反応機構を明らかにした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (長 江 春 樹)			
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	教 授	Jun Okuda (Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University)
	副 査	准 教 授	劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、前周期遷移金属錯体触媒を用いた炭素—水素結合活性化を鍵とする触媒的炭素—炭素結合形成反応と当量的な炭素—水素結合活性化を経る炭素—炭素結合形成反応に関する研究を学位論文としてまとめたものであり、優れた学位論文である。

長江君は、炭素—水素結合活性化を鍵とする触媒的炭素—炭素結合形成反応の基質としてピリジンに着目した。ピリジンは、多くの天然物や生物活性物質、機能性材料、配位子などに見られる重要な骨格であり、これまでも多くの研究者により、様々な遷移金属触媒を用いたピリジン誘導体の炭素—水素結合官能基化反応が開発されてきた。しかしながら、ほとんどの触媒成分が後周期遷移金属であり、酸化的付加反応と還元的脱離反応で反応が進行する研究であった。これに対して、長江君は、 σ -結合メタセシス反応が可能な前周期遷移金属を触媒とする研究に取り組んだ点が独創的である。

長江君は、第一章において様々な前周期遷移金属触媒を用いたピリジン誘導体の炭素—水素結合官能基化反応を概観し、本学位論文の研究背景をまとめている。

次に、第2章においてエンジアミド配位子によって支持されたイットリウムアルキル錯体を用いて、ピリジン誘導体の炭素—水素結合活性化後に2-ビニルピリジンの挿入反応を連続して進行させることにより、末端にピリジン骨格を有するポリ(2-ビニルピリジン)を合成することに成功した。末端に官能基を導入する全く新しい重合反応として高い評価を得ている。

さらに、第3章では、希土類金属のアミド錯体を触媒前駆体としてもちいることにより、ピリジン誘導体の α 位の炭素—水素結合を活性化し、イミンを挿入させることでピリジン誘導体のアミノアルキル化反応の開発に成功している。特筆すべきは、精緻な反応速度解析により、反応機構を決定している点で有り、反応の新規性と合わせて高い評価を得ている。

次に、第4章では、炭素—水素結合活性化後に錯体が還元的に炭素—炭素結合を形成する脱水素カップリング反応を伴う2量化反応を研究し、第5章では、チタンの二核錯体によるアリールイミン配位子のオルト位選択的な炭素—水素結合のアルケニル化反応を見だし、理論計算を含めて素反応の機構を明らかにしている。

これらの成果は、ピリジン誘導体の炭素—水素結合の官能基化反応の研究分野において新しい展開を行った研究であり、学術的に高く評価されていることから明らかなように、有機金属化学および触媒化学の分野の発展に貢献する成果であると言える。

以上より、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。