The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Stoichiometric and Catalytic Reactions of Heteroaromatic Compounds with Palladium, Hafnium, and Aluminum Complexes : Versatility of Their σ- and π-Complexation and C-H Bond Activation
Author(s)	山本, 浩二
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/53958
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　（　山本浩二　）	
論文題名	**Studies on Stoichiometric and Catalytic Reactions of Heteroaromatic Compounds with Palladium, Hafnium, and Aluminum Complexes: Versatility of Their σ- and π-Complexation and C−H Bond Activation** （パラジウム、ハフニウム、アルミニウム錯体と複素芳香環化合物との当量および触媒反応：σ−およびπ−錯体形成と炭素－水素結合活性化）

論文内容の要旨

本博士論文は、パラジウム、ハフニウム、アルミニウム錯体と複素芳香環化合物との反応において、金属に対する複素芳香環の複数の配位形式をそれぞれの金属について解明し、これらの配位形式が、金属による炭素－水素結合活性化反応の前段階として重要であることを示唆する成果および炭素—水素結合活性化を鍵とする触媒的脱水素炭素—炭素結合形成反応に関する成果をまとめたものである。

第一章では、General Introductionとして既報の金属錯体に対する複素芳香環化合物の配位とその配位形式に基づく炭素－水素結合活性化および触媒的官能基化反応について、後周期遷移金属、前周期遷移金属、ならびに、典型金属ごとに概観している。

第二章では、パラジウム金属中心に対するインドールの配位挙動について述べ、パラジウム金属中心の電子状態に応じて複数の異なる配位形式（σ-η^1−錯体、σ/π-η^1−中間体およびπ-η^2−錯体）を形成する事を初めて明らかにした。ジカチオン性のパラジウム錯体や中性パラジウム錯体に対して種々のインドールを反応させることにより、種々のインドールーパラジウム錯体の合成・単離を行った。それぞれの錯体におけるインドール配位子の配位形式をX線結晶構造解析および計算科学的解析によって評価した。

第三章では、種々の複素芳香環化合物が二核中心に対して架橋π配位した有機金属錯体の合成について記述している。アセトニトリル配位子を有する二核パラジウム錯体$[Pd_2(CH_3CN)_6][X]_2$ ($X = BF_4^-, PF_6^-$)の高い置換活性に着目し、二核パラジウム錯体に対して複素芳香環化合物を反応させることにより複素芳香環化合物がPd(I)-Pd(I)構造に対して架橋π−配位した錯体の単離に成功した。さらに、X線結晶構造解析によってこれらの構造を明らかにした。

第四章では、ハフニウムアルキル錯体による2,6-ジメチルピリジンと内部アルキンとの脱水素を伴うカップリング反応について記述している。本反応は、前周期遷移金属錯体を触媒として用いてメチル基を1炭素源とした[2+2+1]環化反応に成功した初めての例である。中間体の単離や重水素化実験から、本反応は基質である2,6-ジメチルピリジンが中心金属に対して窒素原子上でσ−配位した後、炭素－水素結合活性化による金属－炭素結合の形成、それに続く2分子のアルキンの挿入反応、金属中心の転移反応、ならびにβ−水素脱離を経由することによって進行することを明らかにした。

第五章では、アミド配位子によって架橋された二核アルミニウムアルキル錯体を用いて基質であるカルバゾールおよびジフェニルアミンの炭素－水素結合活性化について記載している。炭素－水素結合活性化の進行にはアルミニウム錯体のアミド配位子による二核化が必須であり、さらに、基質の窒素原子は一方のアルミニウム原子とσ−結合を形成し、他方のアルミニウム中心に炭素－水素結合が接近することで金属－炭素結合の形成が速やかに進行することを明らかにした。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　山本浩二　）			
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

山本浩二氏の博士論文は、医薬品などの基本骨格として用いられている複素芳香環化合物に着目し、これらの化合物と種々の金属化合物との多様な結合様式および金属元素に固有な相互作用および反応性を明らかにする研究をまとめた優れた論文である。山本氏は、後周期遷移金属の代表としてパラジウムを取り上げ、複素芳香環化合物の一つであるインドールとの配位挙動を系統的に研究し、パラジウム金属中心の電子状態に対応してσ-η^1–錯体、σ/π-η^1–錯体およびπ-η^2–錯体を形成する事を明らかにした。特に、σ/π-η^1–錯体は、従来には報告例のない新しい配位様式である。次に、ジカチオン性二核パラジウム錯体と複素芳香環化合物の反応により複素芳香環化合物がPd(I)-Pd(I)構造に対して架橋π–配位した錯体を合成単離することに成功し、それらの分子構造をX線結晶構造解析によって明らかにした。

続いて山本氏は、ハフニウムアルキル錯体とホウ素化合物を組み合わせた触媒系を用いることにより、2,6-ジメチルピリジンと内部アルキンとの脱水素を伴うカップリング反応を見いだした。本反応は、2,6-ジメチルピリジンのメチル基を1炭素源とした[2+2+1]環化反応である。本研究の特徴は、中間体の単離や重水素化実験を駆使することにより反応機構を詳細に解明している点である。すなわち、2,6-ジメチルピリジンが中心金属であるハフニウムに対して窒素原子のσ配位の後、σ結合メタセシス反応によりハフニウムー炭素結合を形成し、それに続く2分子のアルキンの挿入反応、ハフニウムの分子内転移反応ならびにβ–水素脱離を経由することを解明した。

さらに、山本氏はアミド配位子によって架橋された二核アルミニウムアルキル錯体を用いることにより、カルバゾールおよびジフェニルアミンの炭素－水素結合活性化に成功している。この反応に含まれる炭素－水素結合活性化の進行には、２核構造の特徴が活かされており、一方のアルミニウムはアミド結合を形成し、他方のアルミニウム中心によって炭素－水素結合が活性化されアルミニウムー炭素結合が形成されることを明らかにした。

以上のように、山本氏の提出した論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認められた。