

Title	Synthesis of Dinuclear Complexes Containing a Tantalacyclopentadiene Fragment and Their Application to Alkyne Cyclotrimerization
Author(s)	山元, 啓司
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/55883
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 <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (山元 啓司)	
論文題名	Synthesis of Dinuclear Complexes Containing a Tantalacyclopentadiene Fragment and Their Application to Alkyne Cyclotrimerization (タンタラシクロペンタジエン骨格を有する 2 核金属錯体の合成とアルキンの環化 3 量化反応)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文はタンタラシクロペンタジエン骨格を有するタンタル 2 核錯体の合成とアルキンの環化 3 量化反応に関する研究成果ならびにタンタラシクロペンタジエン骨格を有する異種金属 2 核錯体の合成についてまとめたものである。</p> <p>芳香環骨格は、様々な有機化合物に含まれる基本的な化学構造の一つであることから、芳香環骨格の構築は有機合成化学における主要な研究テーマの一つである。遷移金属錯体を用いるアルキンの環化 3 量化反応は、原子効率に優れた多置換芳香族化合物の合成手法であり、高活性、高選択性を示す触媒開発が続けられている。遷移金属触媒によるアルキンの環化 3 量化反応は、一般にメタラサイクル中間体錯体の生成とメタラサイクル環の環拡大を伴って進行すると考えられてきた。このような研究背景において、本申請者はアルキンの触媒的な環化 3 量化反応の反応機構に関する研究としてタンタラシクロペンタジエン骨格を有する同種および異種金属 2 核錯体の合成と構造、反応性を系統的に研究し、メタラシクロペンタジエンがアルキンの環化 3 量化反応の重要な中間体であるばかりでなく、メタラシクロペンタジエン骨格とアルキンの[4+2]環化付加反応機構で反応が進行することを明らかにした。</p> <p>第一章ではGeneral Introductionとして、遷移金属触媒を用いたアルキンの選択的オリゴメリゼーション反応、中でもアルキンの環化 4 量化反応、環化 3 量化反応、直鎖 2 量化反応について触媒反応と反応機構を中心に系統的に既報の文献をまとめ、本研究分野の背景を概観した。</p> <p>第二章では、アルキンの環化 3 量化反応の触媒となるタンタラシクロペンタジエン骨格を有するタンタル 2 核金属錯体を合成・単離し、構造を決定した。次に、タンタラシクロペンタジエン骨格を有するタンタル 2 核錯体とアルキンを反応させることにより、タンタラシクロペンタジエン骨格とアルキンの[4+2]環化付加反応が進行し、対応する多置換ベンゼン環がタンタル 2 核部位に配位した錯体が生成することを見いだした。さらに、多置換ベンゼン配位子がタンタル 2 核中心に対して回転する動的挙動を直接観測することに成功した。これらの成果は、アルキンの環化 3 量化反応が、メタラシクロペンタジエンの生成に引き続き、挿入反応による環拡大反応機構でなく、[4+2]環化付加反応により進行し得ることを実験的に証明した成果である。</p> <p>第三章においては、第二章におけるタンタラシクロペンタジエン骨格を架橋配位子とする 2 核錯体が生成する反応機構に関する研究を行った。具体的には、2つの(η^2-alkyne)Taユニットがメトキシ基で架橋されたタンタル 2 核錯体に対して触媒量のアルキンを加えると、タンタラシクロペンタジエン骨格の形成反応が誘起されることを見出した。解離したアルキンあるいは加えられたアルキンが、一方の(η^2-alkyne)Taユニットと分子間反応し、タンタラシクロペンタジエン骨格が形成され、もう一方の(η^2-alkyne)Taユニットからアルキン配位子が遊離して、タンタラシクロペンタジエン骨格を有する 2 核錯体が生成することを明らかにした。</p> <p>第四章では、3,3-ジメチル-1-プロピンを用いることにより、単核タンタラシクロペンタジエン錯体を合成した。この錯体に対してRh(I)およびIr(I)錯体を反応させることにより、Ta-RhならびにTa-Irからなる異種金属 2 核錯体を合成することに成功した。得られた錯体の構造をX線結晶構造解析により決定し、金属間に電子的相互作用が存在することを明らかにした。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (山元 啓司)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	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			
<p>山元啓司君の学位論文は、タンタラシクロペンタジエン骨格を有する同種ならびに異種遷移金属2核錯体を系統的に合成するとともに、アルキンの環化3量化反応による多置換ベンゼン誘導体を合成する反応機構に関する成果をまとめた内容であり、優れた学位論文である。</p> <p>第一章では、遷移金属錯体を触媒とするアルキンのオリゴメリゼーション反応を分類するとともに、反応機構の研究例を適切にまとめることにより、本学位論文の研究の背景を概観している。</p> <p>第二章において、アルキンの環化3量化反応に触媒活性を示すタンタル触媒系に関連し、タンタラメタラシクロペンタジエン骨格を架橋配位子とするタンタル2核錯体を合成・単離し、単結晶X線構造解析により分子構造を明らかにした。さらに、これらのタンタル2核錯体の架橋配位子部位であるタンタラシクロペンタジエンとアルキンが反応し、多置換ベンゼンが架橋したタンタル2核錯体が生成することを見いだした。詳細で巧みな実験を行うことにより、この反応が[4+2]環化付加形式で進行していることを明らかにするばかりでなく、多置換ベンゼン配位子がタンタル2核中心に対して回転する動的現象を見いだした。これらの成果は、アルキンの環化3量化反応がメタラシクロペンタジエン中間体に引き続きアルキンの挿入による環拡大反応ではなく、メタラシクロペンタジエン中間体に対するアルキンの[4+2]環化付加反応機構で反応が進行することを示しており、[4+2]環化付加反応機構を実験的に証明した初めての研究例として、学術的に高い評価を得ている。</p> <p>第三章は、アルキンがπ配位したタンタルが架橋配位子により2核化された錯体においてタンタラシクロペンタジエンが形成される反応の素過程に注目した研究であり、アルキンの添加により反応が誘起されることから、タンタルに配位したアルキンとフリーのアルキンの分子間反応によりタンタラメタラシクロペンタジエン骨格が形成されることを実験的に明確に実証している。この成果は、第二章の成果と合わせて、2核金属錯体による触媒的アルキン環化3量化反応に関する段階的な反応素過程を明らかにした優れた成果と判断できる。</p> <p>第四章では、タンタラシクロペンタジエン骨格を有する単核タンタル錯体を合成し、タンタラシクロペンタジエン骨格を架橋配位子とするタンタル-ロジウム2核錯体およびタンタル-イリジウム2核錯体の合成と構造についての成果をまとめている。</p> <p>これらの研究成果は、山元君の独創的で優れた研究成果をまとめた内容であり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。</p>			