

Title	Study on Synthesis of Organometallic Complexes of Group 2 — 4 Metals by Intramolecular Transformations of α -Diimine Ligands and Their Catalytic Reactions
Author(s)	金子, 裕
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59097
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	かね 金子 ひろし 裕
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 25253 号
学位授与年月日	平成24年3月22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	Study on Synthesis of Organometallic Complexes of Group 2 — 4 Metals by Intramolecular Transformations of α -Diimine Ligands and Their Catalytic Reactions (α -ジイミン配位子の分子内変換反応を活かした 2-4 族金属の有機金属錯体合成と触媒反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真島 和志 (副査) 教授 戸部 義人 教授 直田 健 講師 劔 隼人

論文内容の要旨

本論文では、 α -ジイミン配位子の分子内変換反応を活かした 2-4 族金属の有機金属錯体の合成、ならびに単離に成功した新規有機金属錯体を用いた触媒反応に関する研究を記述したものである。

2 族、3 族および 4 族金属の有機金属錯体は、オレフィン重合反応、分子内ヒドロアミノ化反応などの触媒反応の触媒前駆体となることから活発に研究されている。触媒の中心金属周りの立体および電子的環境は、対応する触媒反応の活性や選択性に大きく影響を及ぼすことから、配位子を含めた触媒前駆体の分子設計と合成は、本研究分野の主たる研究対象となってきた。そこで本学位申請者は、2 種類の合成方法に着目した研究を行った。

- (1) 金属粉末と酸化還元活性な配位子を用いた電子移動反応による合成方法
- (2) 金属アルキルおよびアミド錯体とイミン部位を有する配位子を用いた挿入反応による合成方法

これらの合成方法と、酸化還元活性であり、イミン部位を有する α -ジイミン配位子を用いて検討を行った。電子移動反応による合成方法では、3 族金属粉末、 α -ジイミン配位子およびヨウ素を反応させることにより、新規 3 族金属錯体を合成し、さらに本合成方法が 2 族金属にも適用可能であることを見出した。挿入反応による合成方法では、配位子上の 2 つのイミン部位両方にベンジル基が挿入したジルコニウムジベンジル錯体が生成し、この錯体はビニルシクロヘキセンの重合反応において高い触媒活性を示した。3 族金属アルキル錯体を用いた場合も同様に、錯形成が進行し、得られた錯体が分子内ヒドロアミノ化反応の触媒前駆体として作用することが分かった。さらに 4 族金属アミド錯体を用いて、アミド基の挿入反応により新規金属錯体が生成する事も見出した。

論文審査の結果の要旨

2 族から 4 族金属などの有機金属錯体は、オレフィンの重合反応や分子内ヒドロアミノ化反応などの触媒となることから注目され、活発な研究が行われている。これらの有機金属錯体の一般的な合成法は、有機配位子のアニオンと金属ハロゲン化合物から合成されるため副生する塩が、しばしば中心金属と相互作用しアート型錯体を形成することが知られている。これらのアート型錯体は触媒反応の活性種をマスクした状態であるため、しばしば触媒反応開発の障害となっている。このような問題点について、金子君は、塩の副生しない α -ジイミン配位子と金属との直接反応あ

るいはこれらの配位子の分子内変換反応を活かして、2-4 族金属の新規有機金属錯体を系統的に合成し、それらの錯体を用いた触媒反応に関する研究を行い以下の成果を得た。

第一章において、金子君は上記 2 種類の塩の副生しない有機金属錯体合成反応の研究について概観し、金子君の研究の位置づけを行った。第二章以降において、金子君は、 α -ジイミン配位子と金属粉末を用いた電子移動反応による合成方法により新規 2-4 族金属錯体の合成に成功した。

さらに、四章から六章において、金属アルキルおよびアミド錯体を用いて、 α -ジイミン配位子への分子内付加反応による錯体合成法を開発した。 α -ジイミン配位子の窒素原子上の置換基を変化させることで、配位子への付加反応を制御するとともに、速度論解析を行い分子内付加反応の反応機構を解明し、四中心遷移状態を経由した錯形成反応が進行していることを明らかにした。特筆すべき成果として、これらの有機金属錯体が α -オレフィンの重合反応ならびに分子内ヒドロアミノ化反応の優れた触媒前駆体となることを見いだしたことである。

以上のように金子君は、2 族から 4 族金属の有機金属錯体合成において 2 つの新たな合成手法を開発した。これらの成果は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。