The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	C-H Activation and Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by Organometallic Complexes of Group 2 and Group 4 Metals
Author(s)	Lopez, Michael
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61813
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

Form 3

Abstract of Thesis

Name	(Michael Joseph Lopez)
Title	C-H Activation and Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by Organometallic Complexes of Group 2 and Group 4 Metals （２族及び４族有機金属化合物を触媒とする有機化合物のC−H結合活性化による官能基化反応）

Abstract of Thesis

Direct C-H bond activation followed by functionalization reactions is one of the most attractive organic transformations for converting simple organic molecules to a wide range of valuable organic compounds. Recently, C(sp^3)-H bond activation for transforming the organic compounds has been extensively investigated using a variety of metal complexes. The author describes his achievements for activating and functionalizing C(sp^3)-H bonds using organometallic group 2 and 4 metal complexes. C(sp^3)-H alkenylation of 2,6-dimethylpyridines with internal alkynes was found to be catalyzed by a N,N,N-tridentate ligand-supported cationic alkylhafnium complex (Chapter 2). Modifying the supporting ligand to O,N-bidentate system resulted in the formation of a tetrabenzyldihafnium complex with Hf_2O_2 core (Chapter 3). In addition, a related N,N-bidentate ligand supporting a alkylmagnesium metal center was shown to catalyze the isomerization of terminal alkynes to allenes to internal alkynes (Chapter 4). By modifying the heteroatom donors and denticity of the ligand systems, the author could control a range of organic transformations and metal nuclearity.

In Chapter 1, the author briefly reviews the development and achievements in C(sp^3)-H activation and functionalization by electropositive metals. In addition, both intramolecular and intermolecular stoichiometric C-H activation followed by functionalization and catalytic transformations were described. In the last section of chapter 1, he summarizes the outline of his thesis.

In Chapter 2, he reports the synthesis and characterization of a series of neutral dibenzylhafnium, and their catalytic reactivity toward the C(sp^3)-H alkenylation of 2,6-dimethylpyridines with internal alkynes. A mechanistic study of the C(sp^3)-H alkenylation revealed the identification of a catalytically competent cationic monobenzylhafnium complex. In addition, the rate determining step was found to be C-H activation of 2,6-dimethylpyridine by an alkenylhafnium intermediate with a release of the alkenylated product from the hafnium metal center, based on both a kinetic and Eyring analysis. A reaction mechanism was proposed on the basis of the controlled experiments and kinetic study.

In Chapter 3, he reports the synthesis and characterization of a series of neutral, mono-, and dicationic dihafnium complexes. Reacting the alcohol-imine pro-ligand with $Hf(CH_2Ph)_4$ resulted in the formation of the tetrabenzyldihafnium complex. Addition of 1 or 2 equiv. of $B(C_6F_3)_3$ gave the formation of a monocationic and dicationic dihafnium complexes, respectively, with $PhCH_2B(C_6F_5)_3$ as the counter anion. Similar results were found when $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ was used instead of $B(C_6F_3)_3$, in which the counter anion was changed to $B(C_6F_5)_4$. Thermolysis of the mono- and dicationic species clarified that the dicationic complexes was more reactive than the monocationic complexes in terms of the C_6F_5 transfer reaction.

In Chapter 4, the author describes the alkylmagnesium complex catalyzed isomerization of terminal alkynes to allenes to internal alkynes, along with small amounts of cyclodimerized product. Notably, the reaction proceeded through temporally separated autotandem catalysis. A mechanistic study suggested the catalytically active tetraalkynyl complexes consist of a tautomeric mixture of alkynyl-, allenyl-, and propargylmagnesium species.

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　Michael Joseph Lopez　）		
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

本学位論文は2族および4族有機金属錯体を用いた炭素－水素結合活性化を経るヒドロアルキル化反応、炭化水素類の異性化反応、ならびに、触媒として作用する4族金属錯体の分解過程における触媒種のカチオン価の影響に関する研究成果をまとめたものである。

炭素－水素結合活性化は有機化合物中に数多く含まれる炭素－水素結合を直接的に他の官能基へと変換するうえで最も重要な素反応段階過程であり、触媒的な官能基化反応や異性化反応へと展開することで、環境調和性の高い有機合成反応を達成可能であることから、活発に研究されている。特に、元素戦略的観点から、安価で入手容易な金属を用いた反応開発が模索されている。本学位論文申請者は、2族および4族有機金属錯体を用いた炭素－水素結合活性化を経る有機分子変換として、新規有機金属錯体の合成、ならびに、それらの錯体を触媒とした反応開発と反応機構解明に関する詳細な研究を進めてきた。

本学位申請者は、イミン部位を有する2座配位子を用いて有機ハフニウム錯体を合成し、メチルピリジンの炭素－水素結合活性化を経るアルキン類とのカップリング反応の開発に成功した。この反応では、有機ハフニウム錯体を助触媒によりモノカチオン性錯体へと誘導することが重要であり、その構造に関して各種NMR測定により明らかにした。また、反応における触媒濃度依存性や基質濃度依存性を明らかにし、本反応がメチルピリジンの炭素－水素結合活性化を律速段階として進行することを見出した。前周期遷移金属錯体を用いたアルキン類のヒドロアルキル化反応はこれまでになく、本論文によりアルキンの挿入反応後のメタラサイクル構造の分解と触媒種の再生に関する配位子の影響を明らかに示した点は高く評価できる。

さらに、配位子の構造をわずかに変えることで二核有機ハフニウム錯体を合成し、触媒活性にかかわる触媒の分解過程についてカチオン価数に着目して詳細に研究を進めており、今後の触媒設計の指針となる研究成果が得られている。

4族金属に関する研究に加え、類似構造からなる2座配位子を用いた有機マグネシウム錯体の合成に関する研究成果は、従来触媒としての利用が困難であるとされてきた2族金属錯体の高度利用につながる顕著な研究成果である。

本博士論文の第1章において、研究背景である前周期遷移金属錯体を用いた炭素－水素結合活性化と触媒的利用に関して総括している。さらに、上記の研究成果を第2章から4章にまとめており、それぞれの研究内容は総じて新規性が非常に高く、博士（理学）の学位論文として非常に価値が高いと認められた。