

Title	Studies on Reductive Activation of Alkyl Halides and Azo Compounds Assisted by (Enediamido) niobium and (Imido) niobium Complexes
Author(s)	西山, 悠
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61822
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 (西 山 悠)	
論文題名	Studies on Reductive Activation of Alkyl Halides and Azo Compounds Assisted by (Enediamido)niobium and (Imido)niobium Complexes (エンジアミド配位子を有するニオブ錯体およびイミドニオブ錯体によるアルキルハライドおよびアゾ化合物の還元的活性化に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、エンジアミド配位子を有するニオブ錯体を触媒としたアルケンに対する四塩化炭素のラジカル付加反応、ならびに、低酸化数ニオブイミド錯体の合成とベンゾシンノリンの還元的活性化に関する成果についてまとめたものである。</p> <p>医薬品や機能性物質などの有用な有機化合物の合成において、遷移金属錯体を用いた触媒的な官能基変換反応や炭素—炭素結合形成反応の開発は最も重要な研究対象である。遷移金属錯体を利用した触媒反応において、貴金属錯体を触媒とする反応では金属中心における酸化的付加反応ならびに還元的脱離反応といった 2 電子酸化還元反応素過程が含まれており、第一周期遷移金属錯体を用いた触媒反応では中心金属の 1 電子酸化還元過程を利用したラジカル反応が広く知られている。一方、前周期遷移金属錯体は、一般的に高酸化数状態が安定であり、酸化還元過程を経る有機合成反応への応用は限られてきた。これらの研究背景を第一章において総括的に概観している。</p> <p>本申請者は、第二章において、酸化還元特性を有するエンジアミド配位子を有するニオブ錯体を系統的に合成し、これらのニオブ錯体を触媒とするアルキルハライドのラジカル付加反応を開発することに成功した。本研究成果は、安定な高酸化数状態にある前周期遷移金属錯体によるラジカル付加反応の最初の触媒系である。さらに、本申請者は、本反応の反応機構の解明を進め、酸化還元活性なエンジアミド配位子が 1 電子酸化されることでニオブ錯体が還元的に四塩化炭素の炭素—塩素結合を切断し触媒反応が進行することを明らかにした。</p> <p>さらに、第三章において、有機ケイ素還元剤であるジヒドロピラジン化合物と Nb(V) のイミド錯体との反応により、Nb(IV) の二核錯体の合成にも着手し、本錯体が高い還元能を有することも見出しており、実際にベンゾシンノリンに対して本錯体を作用させることでベンゾシンノリンが 2 電子還元され、窒素—窒素二重結合が単結合へと変化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 (西 山 悠)			
	(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 (RWTH Aachen University)
	副 査	准教授	劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体を利用した反応は後周期遷移金属錯体を触媒とした酸化還元過程を経た反応が広く知られている。一方、前周期遷移金属錯体を用いた有機合成反応の報告例は限られてきた。このような背景において、西山さんは、前周期遷移金属錯体に着目し、酸化還元特性を有する前周期遷移金属錯体を開発することで、前周期遷移金属錯体を反応剤とした酸化還元過程を経る有機合成反応に取り組んだ点に新規性と独創的があり、前周期遷移金属錯体の触媒としての新たな可能性を示す成果である。

第一章では、酸化還元特性を示す配位子を有する金属錯体による触媒的な有機分子変換反応について概観し、さらに、前周期遷移金属の低酸化数化学種を用いた有機合成反応をまとめている。中でもラジカル的な結合切断、およびメタラサイクルを経由する不飽和化合物の活性化のプロセスを経る反応を中心に記載している。

第二章では、酸化還元特性を有するエンジアミド配位子を有するニオブ錯体を系統的に合成し、これらのニオブ錯体を触媒とするアルキルハライドのラジカル付加反応を開発した。反応機構研究も併せて行うことで、酸化還元活性なエンジアミド配位子が1電子酸化されることでニオブ錯体が還元的に四塩化炭素の炭素—塩素結合を切断し触媒反応が進行することを明らかにしている。本研究成果は、安定な高酸化数状態にある前周期遷移金属錯体がラジカル付加反応の触媒となることを示した最初の報告例として高い評価を得ている。

第三章では有機ケイ素還元剤であるジヒドロピラジン化合物とNb(V)のイミド錯体との反応により、Nb(IV)の二核錯体の合成にも着手し、本錯体が高い還元能を有することも見出しており、実際にベンゾシンノリンに対して本錯体を作用させることでベンゾシンノリンが2電子還元され、窒素—窒素二重結合が単結合へと変化することを明らかにしている。

上記にまとめたように、本博士論文は、エンジアミド配位子を有するニオブ錯体を触媒としたアルケンに対する四塩化炭素のラジカル付加反応、ならびに、低酸化数ニオブイミド錯体の合成とベンゾシンノリンの還元的活性化に関する成果についてまとめたものであり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。