

Title	Stoichiometric and Catalytic Reductive N=N Bond Cleavage of Azo Compounds Assisted by Low-Valent Group 5 Metal Complexes
Author(s)	川北, 健人
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76198
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 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

論文内容の要旨

氏 名 (川 北 健 人)

論文題名

Stoichiometric and Catalytic Reductive N=N Bond Cleavage of Azo Compounds Assisted by Low-Valent Group 5 Metal Complexes

(低原子価 5 族金属錯体による化学量論的および触媒的なアゾ化合物の還元的窒素—窒素二重結合切断反応)

論文内容の要旨

本博士論文は、5 族金属であるバナジウム、ニオブ、およびタンタルの低原子価錯体によるアゾ化合物の窒素—窒素二重結合の還元的切断反応に関する研究を行い、バナジウム錯体を触媒とするアルキンとアゾベンゼンの触媒的 [2+2+1] 環化付加反応の開発、ならびに、ピリジルイミド配位子を有するタンタルおよびニオブ錯体の合成とロジウムへの配位による異種二核錯体の合成に関する研究をまとめた。

含窒素有機化合物は機能性材料や医薬品などの有用有機化合物の骨格に広く含まれており、このような化合物の簡便な合成において、入手容易な有機化合物を原料として選択的・効率的に窒素—炭素および窒素—ヘテロ原子結合を形成する反応の開発は重要な研究課題である。このような結合形成反応として、遷移金属錯体による触媒反応は魅力的な手法の一つであり、多くの場合に金属—窒素結合を有するアミド錯体、イミド錯体、およびニトリド錯体が鍵中間体として含まれていると考えられている。これらの化学種の中でも、前周期遷移金属のイミド錯体は様々な有機化合物と多様な反応性を示すことから、イミド錯体の合成や金属—窒素二重結合の反応性に関する研究が精力的に行われてきた。これらの研究に関して総括的にまとめ、特にイミド配位子と不飽和炭化水素の環化付加反応による四員環メタラサイクル錯体の形成、ならびにメタラサイクル錯体とアミンやアルキン、イソシアニド等の基質が関与する当量反応および触媒反応による含窒素化合物の合成について第一章に記載した。

第二章では、三塩化バナジウムと $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ をオルト—ジクロロベンゼン中で混合し、反応系中で発生させたバナジウムイミド錯体を触媒としたアルキンとアゾベンゼンの [2+2+1] 環化付加反応による効率的な多置換ピロール合成反応に関する研究成果をまとめた。触媒反応の速度を触媒量、アルキン、アゾベンゼンの濃度を種々変更して確認した結果、触媒に二次、アルキンとアゾベンゼンの濃度に一次に依存することを見出した。さらに詳細な反応機構解析により、イミド配位子を有する三価バナジウム錯体である $\text{V}(\text{=NPh})\text{Cl}$ がアゾベンゼンの窒素—窒素二重結合を切断する化学種として作用することを明らかにした。また、アゾベンゼンの窒素—窒素二重結合の切断によって生成するビス (イミド) バナジウム 五価錯体を合成単離することに成功し、単離した錯体がアルキンと反応してピロールを与えることから、触媒反応の鍵中間体であることを見出した。

第三章では、2,2'-アゾピリジンの窒素—窒素二重結合の還元的な切断反応によるピリジルイミド配位子を有するタンタルおよびニオブ錯体の合成に関する研究成果を記載した。四価ニオブおよびタンタル種により窒素—窒素二重結合が二電子還元されて単結合となった二核錯体が生成し、さらに還元することにより窒素間結合の切断反応が進行し、ピリジルイミド錯体が生成する。ピリジル基が隣接するニオブおよびタンタルに配位することによりポリマー状構造となった錯体を得られることを明らかにした。さらに、得られたイミド配位子上のピリジル基はメタロリガンドとして作用し、ロジウム錯体に配位することで異種金属二核錯体を得られることを見出した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (川 北 健 人)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	准教授
		真 島 和 志
		直 田 健
		新 谷 亮
		劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、前周期遷移金属の低原子価種によるアゾ化合物の窒素間二重結合切断反応を鍵とする触媒反応、ならびに錯体合成として、バナジウム錯体を触媒とするアルキンとアゾベンゼンの環化付加反応による多置換ピロールの合成反応、および、アゾピリジンの窒素間二重結合の切断を経るピリジリイミド配位子を有するニオブ、およびタンタル錯体の合成とピリジン環窒素に対するロジウム錯体の配位を用いた異種金属二核錯体の合成に関する研究成果についてまとめており、内容的に優れた学位論文である。

含窒素有機化合物は、医薬品や機能性材料などに豊富に含まれる有用な有機化合物であり、これらの化合物を効率的に合成する手法の開発は、重要な研究分野となっている。含窒素有機化合物の合成において金属-窒素結合を含む化学種は重要な役割を担っており、特に金属-窒素二重結合を有するイミド錯体は、オレフィンやアセチレンといった不飽和有機化合物と反応して五員環アザメタラサイクル錯体を鍵中間体として与えることから、系統的な研究が行われてきた。このような研究背景において、川北健人君はアゾ化合物の窒素間二重結合の還元的な切断を経る五族金属イミド錯体の合成と反応性に関して、当量反応と触媒反応の観点から研究を行った。

本博士論文の研究背景である末端イミド配位子を有する前周期遷移金属錯体の反応性は、イミド配位子の金属-窒素二重結合と不飽和化合物の環化付加反応を中心として総括的に概観し、第一章によくまとめられている。

第二章では、三価バナジウム錯体がアゾベンゼンの窒素間二重結合を切断し、生成するバナジウムイミド錯体を触媒として、二当量のアルキンとの環化付加反応による多置換ピロール合成が進行することを明らかにした。また、本反応の触媒活性種として、ビス（イミド）バナジウム錯体の単離と構造解析に成功し、さらに、反応速度解析から、バナジウム触媒に二次に依存することを見出し、二分子のバナジウムと一分子のアゾベンゼンが協奏的に作用して窒素間二重結合の切断が進行する機構を提唱できた点は学術的に高い評価を与えられる。

第三章では、低原子価のタンタル、およびニオブ種によりアゾピリジンの窒素間二重結合を還元的に切断し、ピリジリイミド配位子を有するタンタルおよびニオブ錯体の合成に成功した。金属還元剤を用いる一般的な合成法では、ピリジン環窒素に還元剤由来の金属塩が配位し、生成した錯体の単離を困難なものとするが、還元剤由来の金属塩を生じない有機ケイ素化合物を還元剤とすることで、還元反応の副生成物を減圧除去するのみで目的物を容易に得ることができる、という有機合成上の利点を明らかにしている。さらに、合成単離したピリジリイミド錯体のピリジル基がメタロリガンドとして作用し、ロジウムが配位した異種金属二核錯体の合成に有用であるとする知見を示している点は、独自性の高い研究内容として評価できる。

前周期遷移金属のイミド錯体がアゾ化合物の窒素間二重結合の還元的切断により直接合成可能であり、アルキンとの反応による多置換ピロール類の触媒的な合成反応への応用や、アゾピリジンの還元的切断によるピリジリイミド錯体の合成とメタロリガンドとしての利用は新規性が高く、有機合成化学および錯体化学の関連分野の研究の発展に寄与する成果であることから、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。