OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structural Studies on Novel Early Transition Metal Complexes with Active Organic Substrates
Author(s)	金久, 展子
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3089973
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 10 】

氏名	金久展子（かねひさのぶこ）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 10295 号
学位授与年月日	平成4年4月1日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Structural Studies on Novel Early Transition Metal Complexes with Active Organic Substrates （活性有機基質の前周期遷移金属錯体に関する構造化学的研究）
論文審査委員	（主査） 教授 笠井 暢民 教授 松田 治和　教授 園田 昇　教授 村井 真二 教授 大城 芳樹　教授 竹本 喜一　教授 坂田 祥光

論文内容の要旨

最近10年の間，前周期遷移金属化合物の化学はめざましい進歩をとげ，3－5族遷移金属の化学に関連する論文の数はそれに先立つ10年の数倍に達している。この様な顕著な進歩は，それまでは困難であった反応性の高い3－5族有機金属化合物の単離を，シクロペンタジエニル，アリロキシおよびアルコキシ基，ネオペンチル，シリル基など嵩高い配位子の利用により実現としたことによっている。前周期遷移金属化合物の化学における最も顕著な特徴は，親電子試薬・不飽和炭化水素いづれにも高い反応性を持つことであり，炭化水素の位置および立体選択的な触媒あるいは化学量論的に効率の良い反応も数多く見いだされている。そのため，この一連の化合物の特異な反応性や反応過程を理解し，独自の構造化学に関する基礎を確立するために，結晶学的研究は極めて重要である。本論文は，ジエンを含む一連の前周期遷移金属錯体，ジエン錯体に対するヘテロクムレン，ケトン，アルキンなどの挿入反応生成物およびフェノキシ錯体の構造化学を，X線回折法を用いた研究によって明らかにしたものである。

第1章は，前周期遷移金属錯体における1，3－ジエンの特異な配位構造について述べている。ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムのジエン錯体では初めてのs－トランス型配位構造を見いだした。また，本研究で取り扱った前周期遷移金属錯体の合成に用いた活性マグネシウム化合物についてマグネシウムージエン錯体を初めて明らかにした。さらに，ニオブ，タンタルのモノーおよびビスジエン錯体について構造解析を行い，タンタルモノジエン錯体においてはsupine構造が，ビスジエン錯体においてはsupine-prone構造が安定型であることを明らかにした。ビスジエン錯体において，1，3－ブタジエンと2，3－ジメチルブタジエンの混合配位子の場合，嵩高い置換基を持つジエンがsupine構造をとることを示した。

第2章はジルコニウム－ジエン錯体のヘテロクムレン，ケトン，アルキンに対するカルボメタレーションの多様な反応挙動解明に関連した構造化学について述べている。構造解析の結果，ジエン錯体中のジエン配位子はカルボメタレーションの過程で柔軟な構造変化を示し，種々の安定型を形成した。カルボメタレーションの結果得られるメタラサイクルの構造が，挿入反応の経路を決定することを明らかにした。二酸化炭素，t-ブチルイソシアナートの挿入では，ジエン配位子はs-トランスからアリル型に変化し，フェニルイソシアナートでは2分子挿入が起こってジエン配

位子はs-trans型になることを見いだした。またイソプレンを配位子とするジルコニウム錯体について，位置および立体選択的挿入反応の生成物の構造解析を行い，その経路について検討した。ジイソプロピルケトンの挿入位置はジルコニウムと嵩高い置換基に近いC1原子との結合であり，ジエン配位子はs-cis構造となった。一方，2－ブチンの挿入位置はそれとは逆にジルコニウム－C4結合であり，ジエン配位子の構造はs-trans構造となった。さらに，ジフェニルケテンでは挿入反応過程で水素移動が起こり，挿入位置はジルコニウム－C3となった。この様なジエン錯体の多様な反応性は，ジエン配位子がs-cis，s-trans型4電子配位以外にも，2電子配位，メタラシクロペンテン構造など種々の配位構造を取り得ることに基づいていることを構造化学的に明らかにした。

第3章では，嵩高いフェノキシ基を配位子とする4－6族金属の錯体に関する構造化学について述べている。フェノキシ基は，シクロペンタジエニル配位子に比べ，金属配位空間内の嵩高さが小さく，金属－フェノキシ酸素結合が柔軟な性質を持つことより，新しい性質が期待できる。チタン，ジルコニウム，ニオブ，およびタングステンの一連のモノおよびビスフェノキサイドを構造解析した結果，4－6族金属－フェノキシ結合は，共有結合に加え金属のdπ軌道とフェノキシ酸素のpπ軌道の相互作用の程度によって，広い範囲で変化することが明かとなった。また，金属－酸素の柔軟な結合性から，フェノキシ基の2，6－位の置換基のC-H結合活性化などの性質を良く説明できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文はジエンを含む一連の前周期遷移金属錯体，ジエン錯体に対するヘテロクムレン，ケトン，アルキンなどの挿入反応生成物及びフェノキシ錯体の構造化学を主としてX線回折法により明らかにしたものである。その主な成果を挙げると次の通りである。

1) ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムのジエン錯体で初めて*s-trans*型配位構造を見いだしている。

2) ニオブ，タンタルのモノ及びビスジエン錯体について，タンタルのモノジエン錯体では*supine*構造が，ビスジエン錯体では*supine-prone*構造が安定形であることを明らかにし，ジエンが1，3－ブタジエンと2，3－ジメチルブタジエンの混合配位子の場合には，嵩高い置換基をもつジエンの方が*supine*構造をとることを見いだしている。

3) ジルコニウム－ジエン錯体のヘテロクムレン，ケトン，アルキンに対するカルボメタレーションの多様性については，カルボメタレーションの結果得られるメタラサイクルの構造が挿入反応の経路を決定することを明らかにしている。すなわち二酸化炭素，t-－ブチルイソシアナートの挿入ではジエン配位子は*s-trans*からアリル型に変化し，フェニルイソシアナートでは2分子挿入が起ってジエン配位子は*s-trans*型になることを明らかにしている。

4) ジルコニウム－イソプレン錯体へのジイソプロピルケトンの挿入位置はジルコニウムと嵩高い置換基に近いC1原子との結合であり，ジエン配位子は*s-cis*構造となるが，2－ブチンの挿入位置は逆にジルコニウム－C4結合であり，ジエン配位子の構造は*s-trans*となり，さらにジフェニルケテンでは挿入反応過程で水素移動が起り，挿入位置はジルコニウム－C3となることを確認している。

5) フェノキシ基はシクロペンタジエニル基に比べ，金属配位空間内の嵩高さがそれほど大きくないので，チタン，ジルコニウム，ニオブ，タングステンの一連のモノ及びビスフェノキサイドでは，4－6族金属－フェノキシ結合は，共有結合に加え金属の$d\pi$軌道とフェノキシ酸素の$p\pi$軌道の相互作用によって広い範囲で変化するという結果を得た。さらに，金属－酸素の結合の柔軟さから，フェノキシ基の2，6位の置換基の活性化等の性質を良く説明できることを明らかにしている。

以上の成果は有機金属の化学に大きく貢献するのみならず，有機金属化合物を利用する有機合成化学並びに工業にも意義深く博士論文として価値あるものと認める。