

Title	C—H Bond Activation and Functionalization by Organometallic Complexes of Group 4 Metals
Author(s)	井上, まりこ
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/88112
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 (井 上 ま り こ)

論文題名

C—H Bond Activation and Functionalization by Organometallic Complexes of Group 4 Metals
(4族有機金属錯体による炭素—水素結合の活性化および変換反応に関する研究)

論文内容の要旨

本博士論文は、4族遷移金属錯体による含窒素有機化合物中の炭素—水素結合の活性化を鍵反応とする、炭素—炭素結合形成反応に関する研究成果についてまとめたものである。

第一章において、本博士論文の研究背景をまとめた。有機化合物に含まれる炭素—水素結合を直接的に炭素—炭素結合へ変換する「直接的炭素—水素結合変換反応」に着目し、後周期遷移金属錯体による炭素—水素結合活性化反応の研究を概観すると共に、本学位論文の主対象である前周期遷移金属錯体による炭素—水素結合の官能基化反応について、当量反応から触媒反応にわたり網羅的に研究の背景を述べると共に本学位論文の研究成果の関連分野における位置づけを行った。

第二章では、第2級アミンである*N*-メチルアニリン誘導体のメチル基の炭素—水素結合へのアルケンのヒドロアミノアルキル化反応の触媒となることを見出すとともに、詳細な反応機構の研究成果について記した。触媒量のハーフチタノセン錯体およびトリアルキルアルミニウム存在下で、*N*-メチルアニリン誘導体と末端アルケンを基質として反応させると温和な反応条件下で分岐生成物を選択的に与えることを見出した。EPR測定およびDFT計算から、チタン(III)−アルミニウム付加体が活性種であることを明らかにした。

第三章では、2つの金属中心が炭素—水素結合活性化において協働的に働くと期待されるカチオン性二核ハフニウム錯体の合成および反応性に関する研究成果をまとめた。*N,O*-キレート配位子の酸素原子によって架橋された二核構造を持つテトラベンジルジハフニウム錯体と2当量の $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を反応させたところ、配位子のベンジル基のフェニル環が、ハフニウム中心に η^6 -形式で配位した構造を取るによりハフニウムの配位座を占有することにより安定なジカチオン性二核錯体を得た。炭素—水素結合活性化は達成出来なかったが、得られたジカチオン性二核錯体の構造と基本的な反応性をまとめた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (井 上 ま り こ)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	真 島 和 志
副 査	教 授	新 谷 亮	
副 査	教 授	寿 田 博 一	
副 査	准 教 授	劔 隼 人	

論文審査の結果の要旨

井上まりこさんの博士論文は、有機化合物の炭素－水素結合を直接的に炭素－炭素結合へ変換する触媒反応に着目し、4族遷移金属であるチタン錯体による*N*-アルキルアニリン誘導体の窒素に隣接したアルキル基の炭素－水素結合を炭素－炭素結合形成へ直接的に変換する反応に関する研究成果とハフニウムのカチオン性二核錯体の合成とピリジン誘導体などとの反応性についてまとめたものである。なかでも、ハーフチタノセン錯体とアルミニウムからなる触媒系を用いて当初の計画通り新規直接的炭素－水素結合変換反応の開発に成功している研究成果は、反応機構の解明と相まって特に優れている。

井上さんは、第一章において前周期遷移金属錯体による炭素－水素結合活性化を鍵とする当量的および触媒的な炭素－炭素結合形成反応の研究について概観し、本学位論文の研究背景をまとめている。

第二章には、ハーフチタノセン錯体およびトリアルキルアルミニウムを組み合わせた新規触媒系による*N*-メチルアニリン誘導体を基質に用いたアルケンのヒドロミノアルキル化反応の研究成果について研究成果を記載している。また、本反応の活性種としてチタン(III)－アルミニウム付加体が系中で発生していることをEPR測定およびDFT計算から見出し、反応機構を明らかにした。本研究は、従来のアルケンのヒドロミノアルキル化反応とは全く異なる反応機構で進行することを明らかにした画期的な発見であり、高く評価できる。

第三章では、2つの金属中心が炭素－水素結合活性化において協働的に働くと期待されるジカチオン性二核ハフニウム錯体の合成および反応性に関する研究成果をまとめている。NMR測定およびX線結晶構造解析により、*N,O*-キレート配位子の酸素原子によって架橋された二核構造を有するジカチオン性二核錯体において、配位子に結合したベンジル基のフェニル環がハフニウム中心に η^6 -形式で配位した構造を取り、安定化していることを明らかにしている。当初計画していた炭素－水素結合活性化は達成出来なかったものの、得られたジカチオン性二核錯体の分子構造と基本的な反応性を明らかにしている点は、評価できる。

これらの研究成果は当該分野において更なる発展が見込まれる新しい研究展開であり、学術的に高く評価されており、有機金属化学および触媒化学の研究分野の発展に貢献する優れた成果であると言える。

以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。