

氏 名	三 木 康 嗣
学位の種類	博士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2330 号
学位授与の日付	平成 15 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies on Alkyne-Based Transition Metal-Carbene and -Vinylidene Complexes Aimed at Efficient Catalytic Reactions (アルキンより発生するカルベン, ビニリデン金属錯体を用いた触媒反応の開発に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 植 村 榮 教授 檜山爲次郎 教授 光 藤 武 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アルキンを遷移金属錯体により活性化させ、反応性の高い錯体として知られているカルベン錯体およびビニリデン錯体へ変換する方法、ならびに、系中で発生させた各錯体の有機金属触媒反応への応用に関して述べたものであり、序章と3編10章ならびに結語からなっている。

序章では、金属-炭素二重結合を有するカルベン、ビニリデン、アレニリデン錯体の歴史、反応性などの知見を要約し、これをもとにこれらの錯体が有する特異な物性を生かした新規有機金属触媒反応の開発に向けて、その前駆体としてアルキンに着目し、その重要性を述べている。

第1編(第1章及び第2章)では、アルキンと遷移金属錯体とから発生するビニリデン金属錯体を経るカルベン錯体の合成及びこれを用いた有機金属触媒反応の結果がまとめられている。

第1章では、6族金属カルボニル錯体とエンインカルボニル化合物とから発生するビニリデン金属錯体の電子環状反応による2-ピラニリデン金属錯体の合成とその構造決定について述べられている。

第2章では、この金属錯体を有機金属触媒反応に応用して見出したエチニルシクロプロパン類の触媒的異性化反応について述べられている。シクロプロパン環の開裂を用いる [3,3] シグマトロピー反応ではカルベン金属を用いた例が知られているが、ビニリデン金属を用いた例はなく、本反応は最初の例である。

第2編(第3章から第8章)では、アルキンと6-10族遷移金属錯体とからの直接的カルベン錯体の発生とこれを用いた有機金属触媒反応の開発に関する結果がまとめられている。

第3章では、エンインケトンカルボニル部位をイミンに変換した基質を用いた2-フリルカルベン錯体の合成方法が述べられている。この錯体は6族金属錯体により活性化されたアルキンに分子内カルボニル酸素が求核的に5-*exo-dig* 環化することにより得られる。

第4章では、2-フリルカルベン錯体の発生を基にしたアルケンとの分子間触媒的シクロプロパン化反応について述べられている。

第5章では、エンインケトンのカルボニル部位をイミンに変換した基質を用いたときにも同様のシクロプロパン化反応が触媒的に進行し、2-ピロリルシクロプロパンが得られることが述べられている。

第6章及び第7章では、2-フリルカルベン錯体を鍵中間体とする σ -結合への挿入反応及びDoyle-Kirmse反応について述べられている。これらの反応では、触媒的シクロプロパン化反応で高い活性を示した末端アルキンを有する基質よりも、アルキン末端に電子求引性基を有する基質の方が適していることを明らかにし、それが電子求引性置換基によるカルベン炭素の求電子能の向上に起因するものと結論している。

第8章では、2-フリルカルベン錯体を用いた触媒反応を高分子化合物合成に応用した結果がまとめられている。即ち、これまでに明らかにした触媒的シクロプロパン化反応とカルベン移動によりイリドが発生する反応を利用し、ロジウム触媒

を用いたフリルシクロプロパンもしくはフルフリリデンを繰り返し単位に持つ二種類の高分子化合物の合成に成功している。

第3編(第9章及び第10章)では、ルテニウム錯体と酢酸プロパルギルとから発生するビニルカルベン錯体をカルベン移動反応へ応用した結果がまとめられている。

第9章では、反応系中で発生するビニルカルベノイドを用いるアルケンの触媒的シクロプロパン化反応について述べられている。

第10章では、同様にして発生するビニルカルベノイドのヘテロ芳香環へのカルベン移動を伴う触媒的開環反応が示されている。ビニルカルベン錯体を用いた分子内及び分子間反応においてこれらの反応はこれまでに報告されているが、ここで明らかにされた高収率で、高い原子効率と高い選択性を示す反応は、有機合成化学的に利用価値が高いものである。

結語では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アルキンを遷移金属錯体により活性化させ、反応性の高い錯体として知られているカルベン錯体及びビニリデン錯体へ変換する方法、ならびに、系中で発生させた各錯体の有機金属触媒反応への応用に関して述べたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. アルキンと遷移金属錯体とから発生するビニリデン金属錯体を経る環状カルベン錯体の新規合成法を見出し、これを有機金属触媒反応へ応用し、エチニルシクロプロパン類の触媒的異性化反応を示した。ビニリデン金属を反応点に含むビニルシクロプロパン類の[3,3]シグマトロピー反応として最初の例であり、有機金属化学、有機合成化学上興味深い知見である。

2. エンインケトンと遷移金属錯体とからの直接的カルベン錯体の新規発生法を見出し、これを用いた触媒的カルベン移動反応として、アルケンのシクロプロパン化反応、 σ 結合への挿入反応、ヘテロ原子化合物との反応などの開発に成功した。また、これらの有機金属触媒反応の高分子化合物合成への応用にも成功しており、有機合成化学、機能性材料合成への応用が期待できる。

3. 酢酸プロパルギルと遷移金属錯体とからのビニルカルベン錯体の発生を機軸としたアルケンの触媒的シクロプロパン化反応、ヘテロ芳香環の開裂反応を見出した。単純な基質から得られる複雑な骨格から天然物合成や高分子モノマーなど有機合成化学への寄与が期待できる。

以上要するに、本論文は、アルキンをカルベン錯体及びビニリデン錯体の前駆体とする新規有機金属触媒反応の開発を行った成果をまとめたものであり、この概念を基にして種々の新規有機合成反応を多数見出し、これらを機能性材料の合成にも応用しており、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年10月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。