

京都大学	博士 (工 学)	氏名	安 田 茂 雄
論文題目	Studies on Synthesis and Reactions of Aryldicarbonylcyclopentadienyliron (アリールジカルボニルシクロペンタジエニル鉄の合成と反応に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文はアリールジカルボニルシクロペンタジエニル鉄（以下、アリール鉄錯体とする。）の効率的な合成法及び変換反応の開発を目指し研究を行い、その成果をまとめたものである。パラジウムまたは銅を用いるジカルボニルシクロペンタジエニルヨード鉄（以下、ヨード鉄錯体とする。）とアリール金属反応剤の金属交換反応によりアリール鉄錯体の効率的な合成に成功した。さらに合成したアリール鉄錯体の変換反応をいくつか見いだした。緒論を含めて六章より成っている。</p> <p>第一章では、パラジウム触媒を用いるヨード鉄錯体とアリールグリニャール反応剤の金属交換反応によるアリール鉄錯体の合成を検討している。触媒量の酢酸パラジウムとジアミンの存在下、ヨード鉄錯体とアリールグリニャール反応剤の金属交換反応が円滑に進行し、対応するアリール鉄錯体を与えた。本反応は、まず零価のパラジウムに対してヨード鉄錯体が酸化的付加しジカルボニルシクロペンタジエニル鉄パラジウム中間体が生じることではじまる。そしてこの中間体とアリールグリニャール反応剤の金属交換反応及び引き続く還元的脱離によってアリール鉄錯体を与えると同時に零価パラジウムを再生し、触媒サイクルが完結するものと考えられる。また、本反応で合成したアリール鉄錯体はアルコール溶媒中で酸化剤を作用させることにより、芳香族エステルへ変換することが可能である。また、光照射下における臭化アリルとの反応により対応するアリルアレーンへと導くことができた。</p> <p>第二章では、パラジウム触媒を用いるヨード鉄錯体とアリール亜鉛、アリールホウ素及びアリールインジウム反応剤の金属交換反応によるアリール鉄錯体の合成をとりあげている。第一章で開発したパラジウム触媒系においてヨード鉄錯体とヨウ化アリール亜鉛塩化リチウム錯体あるいはトリアリールインジウムの金属交換反応が円滑に進行した。また、触媒量の塩化パラジウム<i>N</i>-ヘテロサイクリックカルベン錯体存在下、塩基を添加することによりヨード鉄錯体とアリールボロン酸の金属交換反応が円滑に進行した。官能基許容性の高いアリール亜鉛反応剤及びアリールホウ素反応剤を用いる反応では、広範な官能基を有するアリール鉄錯体を合成することができた。</p> <p>第三章では銅を用いるヨード鉄錯体とアリールスズ反応剤の金属交換反応によるアリール鉄錯体の合成を述べている。化学量論量のトリフルオロメタンスルホン酸銅(I)を添加することにより、ヨード鉄錯体とアリールスズ反応剤の金属交換反応が効率よく進行した。本反応は第二章で開発した反応よりも高い官能基許容性を示した。</p> <p>第四章ではアリール鉄錯体と有機リチウム反応剤の反応を記述している。本反応で</p>			

氏名	安田茂雄
----	------

はアリール鉄錯体がアリールカルボニルカチオン等価体としてはたらき、対応するケトンを与えている。本反応では、まず有機リチウム反応剤がアリール鉄錯体のカルボニル配位子に求核攻撃してアシルアリール鉄アト錯体が生じる。この錯体においてアリール基がアシル基のカルボニル炭素に転位することにより(η^2 -ケトン)鉄錯体が生成する。そしてこれに水を添加することでケトンが脱離すると考えられる。

第五章ではアリール鉄錯体を用いるスチレンのアリール化反応について検討している。スチレンに対してアリール鉄錯体を作用させるとスチレンのアルケン部位のアリール化が円滑に進行し、対応するスチルベンが得られた。本反応は、アリール鉄錯体の鉄-アリール結合に対してスチレンの挿入が起こり、アルキル鉄錯体が生じ、引き続き β -水素脱離によってスチルベンを与えると考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、アリールジカルボニルシクロペンタジエニル鉄の合成と反応に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. パラジウム触媒を用いるジカルボニルシクロペンタジエニルヨード鉄（以下、ヨード鉄錯体とする。）とアリールグリニャール反応剤の金属交換反応によるアリールジカルボニルシクロペンタジエニル鉄（以下、アリール鉄錯体とする。）の合成を開発した。また、得られたアリール鉄錯体の芳香族エステルへの変換反応及び臭化アリルによるアリル化反応を見いだした。
2. パラジウム触媒を用いるヨード鉄錯体とアリール亜鉛、アリールホウ素及びアリールインジウム反応剤の金属交換反応によるアリール鉄錯体の合成に成功した。官能基許容性の高いアリール亜鉛反応剤及びアリールホウ素反応剤を用いる反応では、広範な官能基を有するアリール鉄錯体を合成することができた。
3. 銅を用いるヨード鉄錯体とアリールスズ反応剤の金属交換反応によるアリール鉄錯体の合成を見いだした。本反応は、2.に示した反応よりも高い官能基許容性を示した。
4. アリール鉄錯体に対して有機リチウム反応剤を作用させると、アリール鉄錯体がアリールカルボニルカチオン等価体としてはたらし、対応するケトンが得られることを明らかにした。
5. スチレンに対してアリール鉄錯体を作用させるとスチレンのアルケン部位のアリール化が進行し、対応するスチルベンが得られることを明らかにした。

以上のように本論文はアリールジカルボニルシクロペンタジエニル鉄の合成とその変換反応の開発についての成果をまとめたものであり、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た。また、平成22年2月24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。