

氏 名	すず 鈴 木 とも 智 裕
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2279 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical Studies of Reaction Mechanisms, Orbital Interactions and Reactivities of Organotransition Metal Compounds (有機遷移金属化合物の反応機構、軌道相互作用及び反応性に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 榊 茂 好 教 授 船 引 卓 三 教 授 中 辻 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機遷移金属化合物の化学反応について電子状態理論を用いて、その反応機構、軌道相互作用、および反応性に関する理論的研究をまとめたものであり、序章、第1章、第2章、第3章、第4章、第5章からなっている。

序章では、本論文の研究の背景や関連する研究などに触れ、第1章から第5章を要約している。

第1章では、 π アリルパラジウム錯体および π アリル白金錯体の求核置換反応の反応機構について理論的研究が行われている。パラジウム錯体においては、求核剤はアリル配位子の末端炭素を攻撃し、高選択的な炭素—炭素結合形成反応を通じて多様な合成反応が開発されており、一方白金錯体においては求核基はアリル配位子の中央炭素を攻撃し、2置換体およびシクロプロパンが生成することが知られている。この反応性の違いとその原因を明らかにするために、この反応を、 π アリル錯体の形成過程、 π アリル錯体への求核反応過程、生成物の生成過程、に分けて検討している。パラジウム錯体では求核剤が末端炭素を攻撃する場合の遷移状態および生成物であるアリル付加体の方が、アリル配位子の中央炭素を攻撃する場合のそれらに比べて安定であるが、白金錯体では逆に求核剤がアリル配位子の中央炭素を攻撃する場合の遷移状態、生成物の方が安定であることが示された。また求核基がアリル配位子の末端炭素を攻撃して生成する η^2 -型の付加体と中央炭素を攻撃して生成するメタラシクロ付加体の相対安定性は、金属原子と η^2 -配位子およびシクロプロパン配位子間の軌道相互作用により決定されることが示された。

第2章では、 π アリルパラジウム錯体の電子構造と化学反応性の関連性について理論的研究が行われている。アミン配位子を用いた場合にはホスフィン配位子を用いた場合と異なり、求核剤はパラジウム錯体のアリル配位子の中央炭素を攻撃することが知られているが、この補助的配位子の違いによるアリル炭素の反応性を、 π アリル錯体の電子構造を解析することにより検討した。ホスフィン配位子などを用いた場合と比べてより電子供与性の高いアミン配位子を用いた場合には、アリル配位子の末端炭素の電子受容は低下し求核剤に対する反応性が低下することが見出された。また白金錯体においてはホスフィン配位子を用いた場合でも、アリル配位子の電子受容能は末端炭素よりも中央炭素の方が高く、アリル配位子の中央炭素の方が求核剤に対する反応性が高いことが示された。さらにアリル炭素の電子受容能は主に反応中心における酸としての硬さに依存することが示された。

第3章では、 π アリルモリブデン錯体のアリル炭素の反応性について理論的研究がなされている。 π アリルモリブデン錯体のアリル炭素についても求核剤の攻撃が進行するが、その反応性の大小、位置選択性は共存配位子に大きく依存し、 $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})]^+$ 錯体では求核剤はアリル配位子の中央炭素を攻撃し、 $[\text{CpMo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})(\text{NO})]^+$ 錯体では末端炭素を攻撃することが知られている。前者の錯体ではアリル配位子の中央炭素の電子受容能が、後者の錯体では末端炭素の電子受容能が高く、アリル炭素の反応性はその電子受容能により支配されていることが示された。また反応中心以外の副次的な部位における相互作用が求核反応において一定の役割を果たすことが示された。

第4章では、メチレンシクロプロパンのパラジウム錯体への配位とそれに引き続き進行するアルケンとの[3+2]環付加

反応について理論的研究がなされている。メチレンシクロプロパンの0価パラジウムへの配位にはその二重結合部分における η^2 配位と distal または proximal 位の炭素—炭素結合の開裂によるメタラシクロ配位が考えられる。前者の錯体はその生成過程に遷移状態はなく若干安定であるが、後者の錯体の生成過程の遷移状態もそれほど不安定ではないこと、配位したメチレンシクロプロパンのメチレン炭素原子はパラジウム原子と結合する炭素原子へ転移することにより、メチレンシクロプロパンの3つの炭素原子が等価となることが示された。また、パラジウム錯体に配位したメチレンシクロプロパンはアルケンと[3+2]環付加反応するが、 η^2 配位錯体を出発物質とする遷移状態よりもメタラシクロ化合物を出発物質とする遷移状態の方が安定であり、メタラシクロ化合物を経由して[3+2]環付加反応が進行することが示された。さらに、[3+2]環付加反応における出発物質と遷移状態の軌道相互作用が検討され、メタラシクロ化合物についてはパラジウムの軌道がメチレンシクロプロパンの炭素とアルケンの炭素との結合生成に大きく寄与していることが示された。

第5章では、銅複核錯体による炭化水素酸化の反応機構について理論的研究がなされている。炭化水素酸化の活性種としては $(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{O})_2$ 型と $(\mu-\text{O})_2$ 型の錯体が考えられているが、それら錯体の電子状態から相対安定性とそれらが炭化水素の水素原子を引き抜く反応過程が検討された。さらに $(\mu-\text{O})_2$ 型の錯体について、メタンモノオキシゲナーゼ反応の反応機構が検討され、 $(\mu-\text{O})_2$ 型の錯体の水素引き抜き反応よりも進行が困難であることが示された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機遷移金属化合物を用いた化学反応について、電子状態理論による理論的研究および反応基質間における軌道相互作用の解析から、これらの化学反応を理論的に説明したものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. π アリル金属錯体を用いた求核置換反応の反応機構を解明することは実験的見地からだけでなく理論的見地からも重要である。本論文ではまず白金およびパラジウムを用いた π アリル錯体の求核置換反応の反応機構を解明した。 π アリルパラジウム錯体では求核剤はアリル配位子の末端炭素を攻撃し、白金錯体では中央炭素を攻撃するが、この反応位置選択性の相違は、求核剤がアリル炭素を攻撃する過程の遷移状態および付加体の相対安定性によるものであることを示した。
2. 求核剤に対する π アリル炭素の反応性を π アリル金属錯体の電子構造から検討し、求核剤に対するアリル炭素の反応性は、その電子受容能により決定されること、また、電子受容能は主にその炭素原子のルイス酸としての硬さに依存することを示した。
3. 上で使用した方法を π アリルモリブデン錯体にも適用し、この場合も求核剤に対するアリル炭素の反応性はその電子受容能によって決定されることを示した。
4. 0価パラジウム錯体による[3+2]環付加反応の反応機構について研究を行い、メチレンシクロプロパンはパラジウム錯体にメタラシクロ化合物の形で配位し、反応が進行することを示した。
5. 銅複核錯体による酸化反応機構について理論的な研究を行い、酸化反応の活性種と考えられる $(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{O}_2)$ 型と $(\mu-\text{O})_2$ 型錯体の安定性とそれらが炭化水素から水素原子を引き抜く反応の機構を提案した。

以上、本論文は、有機遷移金属化合物を用いた化学反応について、電子状態理論による理論的研究を行い、反応機構を解明し、また、反応基質間において関与する軌道相互作用を解析することにより、それらの化学反応を分子論的に説明し、有機遷移金属化合物の反応についての知見を深め、さらにこれらの化合物の反応性の予測を試みたものであり、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る。また、平成15年2月21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。