

氏 名	松浦 正俊
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 918 号
学位授与年月日	平成 25 年 9 月 20 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Dinuclear Niobium(III) and Tantalum(III) Complexes: Syntheses, Structures and the Mechanism of the Catalysis for Cyclotrimerization of Alkynes (アルキン環化三量化触媒として機能するニオブおよびタンタル二核錯体の合成、構造、および反応機構)
論文審査委員	委員長 教 授 若狭 雅信 委員 教 授 廣瀬 卓司 委員 教 授 石井 昭彦 委員 准教授 藤原 隆司

## 論文の要約

### 序論

表記の錯体  $[\text{MX}_2(\text{L})_2(\mu-\text{X})_2(\mu-\text{L})]$  (**1a**:  $\text{M} = \text{Nb}^{\text{III}}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{L} = \text{Me}_2\text{S}$ , **1b**: THT (テトラヒドロチオフエン), Figure 1) が、種々のアルキンを位置選択的(head-to-tail 付加)に環化三量化し、1,3,5-ベンゼン誘導体のみを与える触媒機能をもつことが見いだされ、その反応機構についても明らかにされている (Scheme 1) [1]。このとき、活性種が二核構造を保持したままアルキンと反応していくことが選択性を発現させる重要な要素であると考えられる。したがって、触媒活性種メタラシクロペン錯体にアルキンがさらに反応したメタラシクロペントジエン二核中間体の構造確定は非常に重要である。

この環化三量化の活性はアルキン上の置換基により大きく異なることがわかっている。そこで、むしろ活性の低い Nb 二核錯体の系で触媒反応を調べ、中間体を単離することを考えた。種々試行の結果、構造的に新奇な Nb にブタジエンが  $\pi$  配位した  $\eta^4$ -シクロブタジエン二核錯体の単離に成功し、これにより中間体の二核構造を確認し、反応機構をより詳しく記述できることになった。また、反応条件 (反応溶媒、温度)、ハロゲン、中心金属、配位子を変えてこの触媒反応を調べ、新たな中間体を加味した新しい反応機構の妥当性と位置選択性のアルキン環化三量化反応の最適条件を探った。

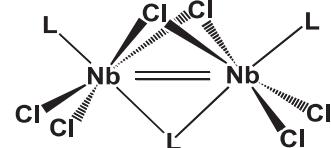
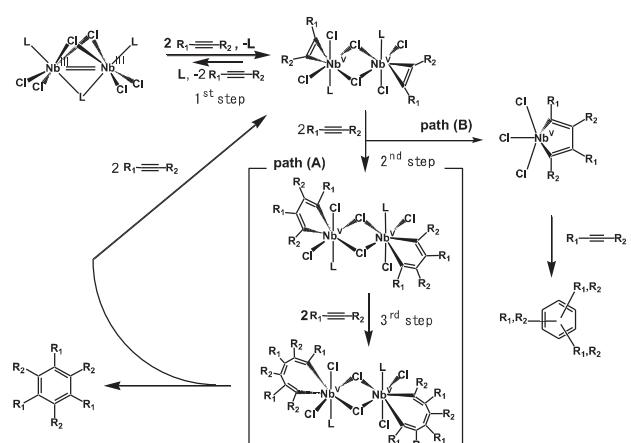


Figure 1  
1a ( $\text{Me}_2\text{S}$ ) and  
1b (THT)

Scheme 1. Previously proposed mechanism



本論文では、主に下記の項目について報告する。

1. シクロブタジエンが配位した新規 Nb 単核、二核錯体の合成、新たな反応機構の提示
2. 触媒反応条件の最適化

### 1. シクロブタジエンが配位した新規 Nb 単核、二核錯体の合成、新たな反応機構の提示

活性の低い Nb 二核錯体と、環化三量体を低収率で与えることがわかっているアルキンとの反応を行うと、シクロブタジエンを有する Nb 二核アニオン性錯体と有機スルフィド配位子とアルキンが反応した有機カチオンとの塩が単離され、それらが同時に得られることを見出した。Nb 二核アニオン性錯体は、当初想定されていた二核五員環メタラサイクルではなく、シクロブタジエンが二つそれぞれの Nb に  $\pi$  配位した二核錯体になっていることがわかった。シクロブタジエン環の C–C 間の長さはほとんど等しく、正方形になっているため、配位子はジアニオンとなっていると考えられる。この錯全体もモノアニオンであり、対カチオンがある。Nb 二核アニオン性錯体の単離と構造決定に成功したことで、アルキンからベンゼンへの成長過程は二核構造を保持したまま進むことが強く支持されたことがわかった。

この錯体の Nb–Nb 間の距離は 3.60 Å であり、中心金属間に直接結合はないと考えられる。メタラシクロプロペニ二核錯体とアルキンが反応することで生成する中間体は、五員環メタラサイクルとシクロブタジエン配位の錯体の二つが系中に共存していることが示唆される。シクロブタジエンを有する Nb 二核アニオン性錯体は、微量の水分の存在下で再結晶すると加水分解し、同じくシクロブタジエンを有する新奇の単核 Nb アクア錯体を与えることがわかった。この錯体は結晶中に対イオンとして二核錯体と同じく有機カチオンを含んでおり、単核錯体もアニオン性の錯体であることがわかった。有機カチオンの存在は 3rd step で二核錯体のチオエーテル配位子とアルキンとの反応が起こることを示している。この結果は、従来の反応機構で「2nd step の分岐 path(B)」とされていたものが、実際は Nb 二核アニオン性錯体と有機カチオンとの塩を与える「3rd step 中での分岐 path(B)」であることを示している。したがって、単核錯体が二核錯体からこの分岐により生成したと推定することができる。これらの結果から新規の反応機構を得た。

### 2. 触媒反応条件の最適化

新しい反応機構の妥当性と最適条件を調べるために、以下の既知および新規錯体を合成した。各錯体の構造を決定し、種々の条件下でフェニルアセチレンとの反応を調べた。

合成した錯体はつきのとおりである。

**1a, 1b, 1c** ( $M = Nb^{III}$ ,  $X = Cl^-$ ,  $L = Et_2S$ ), **1d** ( $M = Nb^{III}$ ,  $X = Cl^-$ ,  $L = THTP$  (テトラヒドロチオピラン)), **2a** ( $M = Ta^{III}$ ,  $X = Cl^-$ ,  $L = Me_2S$ ), **2b**, **2d**, **1e** ( $M = Nb^{III}$ ,  $X = Br^-$ ,  $L = Me_2S$ ), **1f** ( $M = Nb^{III}$ ,  $X = Br^-$ ,  $L = THT$ ), **2e** ( $M = Ta^{III}$ ,  $X = Br^-$ ,  $L = Me_2S$ )

各要因の触媒反応に与える影響は、提案する新しい反応機構で矛盾なく説明できることがわかった。これらを Table 1 に要約した。詳細については本論文に記載する。

**1a** を室温下、 $CH_2Cl_2$  中でアルキンと反応させることができることが本触媒反応の最適条件であることがわかった。

**Table 1.** Various factors governing the catalytic processes

M	L	X	Solvent	Temp
1st step equilibrium	stability of the complex branching in the 3rd step: path step (A) or (B)	1st step	—	2nd & 3rd steps

[1]. M. Kakeya, T. Fujihara, T. Kasaya, A. Nagasawa, Organometallics 25 (2006) 4131–4137.