

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アリアルオキシド配位子を用いた前周期遷移金属ヒドリド及び低原子価錯体の合成と反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	黒木 堯
Author(English)	Takashi Kurogi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9714号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:川口 博之,石谷 治,小松 隆之,前田 和彦,高尾 俊郎
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9714号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

平成二十六年 学位論文

アリールオキシド配位子を用いた
前周期遷移金属ヒドリド及び低原子価錯体の
合成と反応に関する研究

東京工業大学大学院 理工学研究科 化学専攻

黒木 堯

指導教員 川口博之

目次

第 1 章 序論

- 第 1 節 不均一系触媒のモデル化合物としての金属錯体
- 第 2 節 前周期低原子価金属と配位不飽和な低原子価錯体
- 第 3 節 高原子価ヒドリド錯体の化学
- 第 4 節 本研究の目的

第 2 章 *p*-ターフェノキシド配位子を用いた前周期遷移金属錯体の合成と反応

- 第 1 節 緒言
- 第 2 節 配位子合成
- 第 3 節 3 族金属錯体
- 第 4 節 4 族金属錯体
- 第 5 節 5 族金属錯体
- 第 6 節 6 族金属および鉄錯体

第 3 章 アリールオキシド配位子を用いた高原子価ヒドリド錯体の化学

- 第 1 節 緒言
- 第 2 節 アリールオキシド三座配位子を用いたチタントリヒドリド錯体の反応
- 第 3 節 嵩高いアリールオキシド配位子を用いたニオブヒドリド錯体の合成と反応

第 4 章 可逆なシクロメタル化構造を持つタンタルヒドリド錯体の反応

- 第 1 節 緒言
- 第 2 節 タンタルトリヒドリド錯体の反応性

第 5 章 総括

実験の部

報文目録・講演目録

謝辞

第 1 章 序論

配位不飽和な低原子価金属種やヒドリド種はさまざまな量論および触媒反応における鍵化学種である。特に中心金属が前周期遷移金属である場合、低原子価状態では前周期遷移金属の高い d 軌道エネルギー準位を反映し、高い還元力を持つ。前周期遷移金属を用いた高原子価ヒドリド錯体は、大きく分極した金属-ヒドリド結合を持ち、特異な反応性を示すことが知られている。また、本研究では支持配位子にアリールオキシドを用いた前周期遷移金属の配位不飽和低原子価錯体と高原子価ヒドリド錯体の合成を行い、その反応性について調べた。

第 2 章 *p*-ターフェノキシド配位子を用いた前周期遷移金属錯体の合成と反応

キレート型アリールオキシド配位子骨格に金属中心へ配位可能なアレーン部位を組み込んだ *p*-ターフェノキシド配位子[OO]を用い、前周期遷移金属錯体の合成を行った。例えば、[OO]配位子を用いたチタンクロリド錯体を窒素雰囲気下で還元することで窒素錯体が得られた。結晶構造解析の結果、金属中心とアレーン部位との相互作用は存在せず、N₂配位子が end-on 型で 2 つのチタン中心を架橋した二核構造を持つことが明らかになった。窒素分子が end-on 型で 2 つのチタン中心を架橋した二核錯体が得られた。次に、[OO]配位子を用いたジルコニウムクロリド錯体を還元することでアレーン錯体が生成した。結晶構造解析から、[OO]配位子のアレーン部位がジルコニウム中心に対してη⁴配位していることを明らかとなった。さらに、アジド化合物、CS₂との反応ではイミドおよびエチレンテトラチオレート化合物が得られ、このジルコニウム錯体が低原子価種の前駆体として作用することが明らかとなった。一方、ジルコニウム錯体と CO₂の反応では、金属-炭素結合へ二重挿入が進行し、ジオレート化合物が生成することを見出した。

第 3 章 アリールオキシド配位子を用いた高原子価ヒドリド錯体の化学

嵩高いアリールオキシドあるいは多座アリールオキシド配位子を用いた電子欠損型ヒドリド錯体の合成と反応について調べた。例えば、4 つのヒドリド配位子が 2 つの金属間を架橋した二核ニオブ錯体に CO を反応させると、ビニリデン錯体が生成した。この反応における中間体としてメチリデン錯体を単離するとともに、各種スペクトルから反応機構を明らかとなった。

第 4 章 可逆なシクロメタル化構造を持つタンタルヒドリド錯体の反応

ヒドリド錯体は、ヒドリド配位子が還元的脱離することで配位不飽和な低原子価金属中心を提供できる。以前に我々は 2 つのタンタル金属間を 3 つのヒドリド配位子が架橋したアニオン性の二核錯体の合成を報告している。このタンタル錯体はアリールオキシド三座配位子[OOO]のメチレン炭素の C-H 結合が活性化され、分子内にはヒドリド配位子とシクロメタル化部位が共存している。その結果、可逆的な分子内 C-H 結合活性化を介し、このタンタル錯体は低配位数の低原子価種前駆体として振る舞う。例えば、タンタル錯体と 2 当量のアジドトリメチルシラン Me₃SiN₃は段階的

に反応し、 N_2 の発生を伴いながらイミド錯体を生成する。分子内には2組の Ta-H/Ta-C 結合があり、反応過程でヒドリド配位子が段階的にメチン炭素へ転移し、[**OOO**]配位子が再生するとともに、 Me_3SiN_3 の2電子還元が順次進行している。次に、タンタル錯体にジアゾメタン $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ を反応させるとニトリド-イミド錯体が得られた。ニトリド-イミド錯体では、2つの[**OOO**]Ta フラグメント間をニトリドおよびイミド配位子が架橋している。この反応過程では、ジアゾメタンが4電子還元され N-N 結合が切断するとともに、生成したアゾメチン配位子の Ta-H 結合への挿入が進行している。

第5章 総括

本研究ではアリールオキシド配位子を用い、前周期遷移金属金属のヒドリド錯体および低原子価錯体を系統的に合成し、その構造、電子状態および反応性について明らかにした。これらの成果は反応活性な前周期遷移金属錯体の設計指針を与えるものとして期待される。