

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	トリアザシクロノナン類を含む混合配位子型ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成と反応
Title(English)	Synthesis and Reactivity of Mixed-Ligand Ruthenium Polyhydrido Clusters Containing Triazacyclononane-Type Ligand
著者(和文)	名村 響
Author(English)	Kyo Namura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9441号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木 寛治,碓屋 隆雄,大友 明,川口 博之,高尾 俊郎,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9441号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲 第		号	学位申請者氏名		名 村 響	
論文審査 審 査 員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	鈴木 寛治		教授		高尾 俊郎	准教授
	審査員	碓屋 隆雄		教授	審査員	桑田 繁樹	准教授
		大友 明		教授			
		川口 博之		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「トリアザシクロノナン類を含む混合配位子型ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成と反応」と題し、5 章よりなっている。

第 1 章「序論」では、金属種、金属核数、支持配位子など、遷移金属ポリヒドリドクラスターの電子状態と立体的環境に影響を与える諸因子について述べた後、電子および立体的な異方性を有する反応場を構築し、その反応性を解明しようとする本研究の目的と意義を明らかにしている。

第 2 章「Cn 類を含む単核ルテニウムポリヒドリド錯体およびヒドリドクラスターの合成」では、等核混合配位子型クラスターの前駆体となる 1, 4, 7-トリアザシクロノナン（Cn）および 1, 4, 7-トリメチル類縁体（Cn*）を支持配位子とする新規な単核ルテニウムヒドリド錯体の合成を達成し、いずれも 2 つの分子水素配位子と末端ヒドリドを持ち、それらは溶液中で速やかに配位サイトを交換していることを明らかにしている。また NBO 計算に基づいて支持配位子およびヒドリド配位子上の電子密度を評価し、本錯体においては Cn 配位子の電子供与能は Cn* より高いことを明らかにしている。さらに $[\text{CnRuH}(\text{H}_2)_2]^+$ を前駆体として四核錯体 $[(\text{CnRu})_4(\mu\text{-H})_6(\mu_3\text{-H})_2]^{4+}$ の合成を達成している。嵩高い Cn* を支持配位子とする場合には、Cn* の立体反発により四核化が抑制され、選択的に二核錯体 $[(\text{Cn}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_3]^{2+}$ が生成することを明らかにしている。

第 3 章「Cn*/Cp* 混合配位子系が二核ルテニウム反応場に誘起する異方性の評価」では、Cn* および Cp* を支持配位子とする混合配位子二核ヒドリド錯体 $\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ を合成し、二酸化炭素などの基質との反応を通して反応場に誘起される異方性を評価している。

Cn*/Cp* 混合配位子ヒドリド錯体では金属間に異方性が誘起され、Cn* 側のルテニウム原子の電子密度が Cp* 側のルテニウム原子より高く保たれていることを NBO 計算を用いて示している。また常圧の二酸化炭素と混合配位子錯体との反応ではビスホルマト錯体 $\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-O}_2\text{CH})_2(\mu\text{-H})\text{RuCp}^*$ が定量的に生成することを見出し、引き続き DFT 計算により、反応は Cp* 側に位置する Ru-H 結合間への二酸化炭素の挿入過程を経て進行することを明らかにしている。さらに混合配位子ヒドリド錯体と一酸化炭素およびエチレンとの反応を検討し、いずれの反応においても Cn* 配位子のメチル基上の C-H 結合が隣接するルテニウムにより切断され、Cn* 配位子が $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1$ 配位するという新タイプの反応を見出している。

第 4 章「Cn*/ホスフィン混合配位子系を用いた二核反応場の構造制御と窒素捕捉機構の解明」では、電子的および立体的性質の調節の容易なホスフィン類を導入した Cn*/ホスフィン混合配位子型二核ルテニウム錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}_2\text{H}_5(\text{PR}_3)_2]^+$ を合成し、 $\angle \text{P-Ru-P}$ の大きさに応じてヒドリド配位子の配位様式が鋭敏に変化することを見出している。錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}_2\text{H}_5(\text{PR}_3)_2]^+$ と 1 気圧の窒素の反応では、end-on 型窒素錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\text{N}_2)(\mu\text{-H})_2\text{RuH}(\text{PR}_3)_2]^+$ の生成とそれに続く脱窒素を経て、架橋窒素配位子を有する四核錯体 $[\{\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{RuH}(\text{PR}_3)_2\}_2(\mu\text{-N}_2)]^{2+}$ が生成することを明らかにしている。またカチオン錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{RuH}_2(\text{PR}_3)_2]^+$ と二酸化炭素との反応では、Ru-H 結合への二酸化炭素の挿入によってモノホルマト錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-O}_2\text{CH})(\mu\text{-H})_2\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PR}_3)_2]^+$ が生成し、中性ヒドリド錯体 $\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{RuH}(\text{PR}_3)_2$ と二酸化炭素との反応ではモノカルボニル錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-H})_2\text{RuH}(\text{PR}_3)_2]^+$ が生成することを明らかにしている。

第 5 章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的および工学的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、等核混合配位子ヒドリドクラスターに関する、合成研究、計算化学、構造化学、および反応化学を総合的に検討した研究の成果であり、クラスター反応場の電子的・立体的異方性に関する重要な知見を提供するものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

