

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ルテニウムとコバルトを含む三核異種金属ポリヒドリド錯体を用いた触媒反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	長岡正宏
Author(English)	Masahiro Nagaoka
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10129号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,村橋 哲郎,田中 健,川口 博之,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10129号, Conferred date:2016/3/26, 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	長岡 正宏	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	高尾俊郎	准教授	桑田繁樹	准教授
	審査員	村橋哲郎	教授		
		田中健	教授		
		川口博之	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「ルテニウムとコバルトを含む三核異種金属ポリヒドリド錯体を用いた触媒反応の開発」と題し、6章よりなっている。

第1章「序論」では、ポリヒドリドクラスターの協同的な基質の取り込みについて概説し、第2、第3周期遷移金属から構成される多核反応場からの基質の脱離が困難であることがポリヒドリドクラスターを用いた触媒反応設計の障害となっていることを指摘している。さらに、第1周期遷移金属の特徴について概説し、ポリヒドリドクラスターの特徴を活かした触媒設計として、クラスター骨格への第1周期遷移金属の導入が有効であることを述べ、本研究の目的と意義を説明している。

第2章「 Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 ($M = Co, Rh, Ir$) の合成および性質」では、 Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu-H)_3(\mu_3-H)$ ($Cp^* = C_5Me_5$) の合成法を確立するとともに、 Ru と9族金属から構成される一連の異種金属錯体について単結晶X線構造解析、サイクリックボルタモグラム測定、密度汎関数法を用い、それぞれのクラスター反応場の性質を定量的に評価している。そして、クラスター骨格に含まれる9族金属が Ir, Rh, Co と変わることによって Cp^*-Ru 間の距離が伸長することを見出し、9族金属の周期が上にいくにしたがい ($Ru^{II}, Ru^{III}, M^{III}$) から (Ru^{III}, Ru^{III}, M^I) の電荷分布に近づくことを明らかにしている。

第3章「 Ru_2M 型テトラヒドリド錯体と内部アルキンとの反応」では、一連の Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 ($M = Co, Rh, Ir$) と内部アルキンとの反応について検討し、クラスターを構成する金属の種類によって得られるアルキン錯体の安定構造が変化することを見出している。すなわち、 Co, Rh を含む錯体ではアルキン配位子が $Ru-9$ 族金属間に架橋した異性体が、 Ir を含む錯体では $Ru-Ru$ 間にアルキン配位子が架橋したものが安定となることを明らかにしている。この構造の違いは、 Ir と比べて Co は低原子価状態を形成しやすいために、ヒドリドは Ru と結合しやすくなる傾向に基づくものであり、金属の周期によるヒドリドの架橋位置の違いが構造の差異を生じさせたこと明らかにしている。

第4章「 Ru_2M 型テトラヒドリド錯体とヒドロシランとの反応」では、一連の Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 ($M = Co, Rh, Ir$) とヒドロシラン類との反応について検討している。1級シランとの反応ではケイ素は9族金属と σ 結合するとともに Ru に対して3中心2電位相互作用 ($Ru-H-Si$) で架橋した新規なケイ素の架橋様式を有する三重架橋シリル錯体が得られることを明らかにし、単結晶X線構造解析、NMR、IR測定、およびDFT計算により、金属の周期の違いが配位様式に及ぼす影響について詳細に述べている。また、 Ir を含む三重架橋シリル錯体の反応性についても検討し、1級シランが三核反応場上で段階的に酸化的付加する様子を明らかにしている。

第5章「 Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体による4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応」では、 Co を含む異種金属錯体のみが4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応に対して高い触媒活性を示すことを明らかにしている。4-ピコリンを用いた場合には87%の収率で4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンが、さらに4-ジメチルアミノピリジンを用いた場合でも対応するビピリジン類が得られることを述べている。中間体として Co 上の Cp^* 基がビピリジンに置換された常磁性の Ru_2Co 錯体を単離し、第1周期の Co によって三重項状態が安定化されることを述べ、 Rh や Ir では、こうした三重項状態が不安定化されるためにカップリング反応が進行しないことを明らかにしている。

第6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業的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、ルテニウムと9族金属から成る異種金属ポリヒドリドクラスターにおいて、クラスター骨格を構成する9族金属の周期の違いがクラスターの性質、反応性に及ぼす影響について検討した成果である。とくに第1周期遷移金属である Co がもたらす特異な性質に注目し、これまでの Ru クラスターよりも高活性な4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応の開発に成功している。これらの成果は、異種金属ポリヒドリドクラスターを用いた触媒反応を開発する上での重要な手掛かりを提供するなど、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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。