

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, 学位の種類: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)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 ( 理学 ) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	黒木 堯		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 川口 博之
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「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」と題し、全5章から構成されている。

第1章では、前周期遷移金属のヒドリド化合物の錯体化学、および低原子価錯体の化学に関する研究背景、前周期遷移金属錯体の合成におけるアリールオキシド配位子の有用性について概説し、本論文の目的について述べた。

第2章では、分子内での金属-アレーン相互作用を利用した金属錯体の合成について述べた。ベンゼン環の1,4位でアリールオキシド基を連結した *p*-ターフェノキシド配位子は、2つのアリールオキシド部位でキレート配位するとともに、アリールオキシド基とアレーン連結部位の二面角および bite angle を柔軟に変化させることにより、金属-アレーン相互作用をとおして多様な酸化状態の金属錯体を安定化できることを明らかにした。これらの知見を基に、前周期遷移金属、特に4族元素の金属であるチタンおよびジルコニウムの低原子価錯体の合成と反応について詳細に調べた。チタン錯体を窒素雰囲気下で還元することで、窒素分子が end-on 型で2つのチタン金属を架橋した二核錯体の合成に成功した。ジルコニウム錯体の場合、金属にアレーン部位が  $\eta^4$  型様式で結合した単核錯体が生成することを見いだした。さらに、その反応を調べることで、アレーン部位が電子の受容部位として作用することで、このジルコニウム錯体の低原子価錯体として働くことを明らかにした。たとえば、アジド化合物、二硫化硫黄との反応において、ジルコニウム錯体は2電子還元体として作用し、イミドおよびエチレンテトラチオレート化合物が生成することを見いだした。一方、ジルコニウム錯体と二酸化炭素の反応では、金属-炭素結合への二重挿入が進行し、ジオレート化合物が生成することを見いだした。

第3章では、高酸化状態の金属、ヒドリド配位子、アリールオキシド配位子から構成される電子欠損型ヒドリド錯体の合成と反応について述べた。かさ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ることにより、電子欠損型ヒドリド錯体を安定に単離できることを、チタンおよびニオブ化合物を例に明らかにし、これら電子欠損型ヒドリド錯体の反応について調べた。たとえば、4つのヒドリド配位子が2つの金属間を架橋した二核構造をもつニオブ錯体に一酸化炭素を反応させると、ピニリデン錯体が生成することを見いだした。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にした。

第4章では、タンタルのヒドリド錯体を低原子価種として用いた反応について述べた。シクロメタル構造とヒドリド配位子が共存するタンタルの二核錯体では、金属間結合の生成および解裂をとおして、分子内での炭素-水素結合活性化が可逆的に進行することを明らかにした。つぎに、この挙動に着目し、低原子価アリールオキシド化合物としての反応性について調べた。たとえば、ジアゾ化合物との反応では4電子還元反応が進行し、窒素-窒素結合の切断によりニトリド/アゾメチン錯体が生成することを明らかにした。一酸化炭素との反応では、一酸化炭素の4電子還元により3分子の一酸化炭素が連結した三量体が生成することを見いだした。さらに、この三量体が二量化することで一酸化炭素の六量体を与えることを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた成果をまとめた。

以上、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できる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : 博士 Academic Degree Requested	博士 (理学)
学生氏名 : Student's Name	黒木 堯		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	川口 博之
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

The synthesis and reactions of early transition metal hydride and low-valent complexes supported by aryloxy ligands are described in this thesis.

Synthesis and reactions of early transition metal complexes supported with a *p*-terphenoxide ligand are reported in the second chapter. In this ligand system, two aryloxy donors strongly bind to the metal center and the arene linker unit binds weakly and reversibly to the metal center. Reduction of a titanium complex with this ligand by  $KC_8$  under  $N_2$  resulted in formation of a dinitrogen complex. The analogous reaction of a zirconium complex afforded an arene complex, in which the arene linker is  $\eta^4$ -bonded to the metal center and deviates from planarity. This arene complex underwent reductive coupling of  $CS_2$  to produce an ethylenetetrathiolate bridged dinuclear complex. The arene complex reacted with  $CO_2$  to give a diolate complex *via* double insertion of  $CO_2$  into Zr-C bonds.

Reactions of high-valent hydride complexes with aryloxy ligands are described in the third chapter. The use of a sterically demanding and chelating aryloxy ligands allows us to isolate dinuclear hydride complexes. The niobium hydride aryloxy underwent reduction of CO *via* hydrogenation and deoxygenation, resulting in formation of a methylidene species. Further carbonylation gave a vinylidene complex.

Reactions of the cyclometalated tantalum hydride complexes with CO, azide and diazo substrates are reported in the fourth chapter. The tantalum hydride complex reacted with azides to afford imide and nitride complexes. During these reactions, bridging hydrides migrate to the methine units of the aryloxy ligands stepwise. When the tantalum hydride complex was treated with diazoalkane, N-N bond cleavage of the diazoalkane proceeded to form a nitride-ketimide complex. The tantalum hydride complex reacted with CO and reductive coupling of CO proceeded to give a CO trimer complex. Subsequent coupling of CO trimers resulted in formation of a CO hexamer complex.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).