T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	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
Title(English)	
著者(和文)	黒木尭
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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

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		黒木　尭	
論文審査 審査員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	川口博之	教授	審査員	高尾俊郎	准教授
	審査員	石谷治	教授			
		小松隆之	教授			
		前田和彦	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

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「序論」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ている。

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」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ている。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ている。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ている。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ている。ジルコニウム錯体の場合、金属にアレーン部位がη^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ている。さらに、アジド化合物、二硫化硫黄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を得ており、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を明らかにしている。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ている。

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」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ている。かさ高いアリールオキシド配位子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ている。さらに、これら電子欠損型ヒドリド錯体の反応について調べている。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、炭素–酸素、炭素–水素、および炭素–炭素結合の切断と形成が連続的に進行し、ビニリデン錯体が生成することを見いだしている。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ている。

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」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ている。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において、金属間結合の形成および開裂をとおして、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ている。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ている。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ている。一酸化炭素との反応では、一酸化炭素６分子の還元的カップリング反応が進行しすることを見いだしている。この反応過程では、一酸化炭素の４電子還元により一酸化炭素３分子が連結した三量体が最初に生成し、この三量体がさらに二量化することで一酸化炭素の六量体を与えることを、中間体を単離することで明らかにしている。

第 5 章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめている。

以上要するに、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ている。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であり、理学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。