

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	4 族遷移金属とアルカリ金属を含む多核錯体の合成と小分子活性化
Title(English)	
著者(和文)	中西勇介
Author(English)	Yusuke Nakanishi
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10726号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:川口 博之,石谷 治,後藤 敬,河野 正規,高尾 俊郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10726号, Conferred date:2018/3/26, 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) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名 : Student's Name	中西 勇介		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	川口 博之	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

アルカリ金属は、1 価の陽イオンとして錯体内に存在し、アート錯体では配位子との相互作用を通じて接触型イオン対を形成することが多く見られる。このようなアート錯体は、遷移金属 (M) とアルカリ金属 (AM) から構成される多核錯体 (M/AM 多核錯体) とみなすことができる。大きな起分極力を有するアルカリ金属と電子豊富な遷移金属が分子内で近傍に共存する多核錯体は、これらの金属が協奏的に作用することで特異な反応性を示すと期待される。しかし、アルカリ金属イオンを対カチオンとするアート錯体は、アルカリ金属が分子間を架橋することで複雑な会合体や難溶性の高分子状化合物を形成する傾向がある。その結果、その単離や同定が困難な場合が多く、系統的な研究は限られている。これらを背景に本研究では、トリス (アリアルオキシド) メチル配位子 $[(O_3C)^+]$ を有するアトラン型金属錯体 $[(O_3C)M]$ ($M = Ti$ or Zr) を構築単位とし、4 族遷移金属とアルカリ金属を含む M/AM 多核金属錯体の合成を検討した。構築単位として用いる $[(O_3C)M]$ フラグメントは、アリアルオキシド基の酸素原子及びベンゼン環部位との相互作用を通じて複数のアルカリ金属イオンを、遷移金属の近傍に取り込むことが可能である。さらに、M/AM 多核金属錯体を反応場とした小分子の活性化に取り組んだ。

第 1 章では、前周期遷移金属錯体の性質とアリアルオキシド系配位子の特徴と役割について言及した。続いて、多核金属錯体の反応場としての特長について述べた。さらに、4 族遷移金属/アルカリ金属/多座アリアルオキシド配位子を機軸とした新しい多核金属錯体を考案し、最後に本論文の概要についてまとめた。

第 2 章では、チタンのカルバトラン型錯体 $[(O_3C)Ti]$ の合成を行い、ジルコニウム錯体 $[(O_3C)Zr]$ との構造比較を行った。さらに、アリアルオキシド配位子の酸素配位原子の 1 つをリン原子や炭素原子で置換した、非対称型カルバトラン錯体 $[(O_2CP)M]$ および $[(O_2CC)M]$ をそれぞれ合成した。

第 3 章では、 $[(O_3C)Zr]$ に対して、アルカリ金属試薬として $NaBHEt_3$ を反応させ、ナトリウムとジルコニウムを併せもつヒドリド架橋多核錯体を合成し、その反応を調査した。 CO_2 との反応では、 $Zr-H$ 結合への CO_2 の挿入が進行し、3 つのホルメート配位子がジルコニウム金属を架橋した錯体が得られた。一方、ジルコニウム/ナトリウムヒドリド錯体と P_4 との反応では、 P_4 の一つのリン原子が水素化されることで PH_3 が生成するとともに、環状 P_3 配位子が 2 つの Zr 金属間を架橋した逆サンドウィッチ型構造をもつ錯体が得られた。これは、ハロゲン化リン PX_3 ($X =$ ハロゲン) を用いずに白リンから直接的に $P-H$ 結合を形成した、興味深い反応例である。

第 4 章では、ジルコニウムのカルバトラン型錯体 $[(O_3C)Zr]$ および $[(O_2CP)Zr]$ について、アルカリ金属試薬としてカリウムナフタレニド $KC_{10}H_8$ およびカリウムグラファイト KC_8 を反応させ、ジルコニウム/カリウム錯体を合成した。ジルコニウム/カリウムナフタレン錯体はアジドと反応し、イミド錯体を与えた。このことからナフタレン錯体は、ナフタレンがジルコニウム上から脱離することで、 $Zr(II)$ 錯体としての反応性を示すことが明らかとなった。さらに、イミド錯体は Me_3SiN_3 と反応することで、アミド錯体を与えることを見出した。

第 5 章では、チタン/カリウムナフタレン錯体を合成し、その反応性について調査した。上述のジルコニウム錯体の場合と同様に、チタン/カリウム錯体はメシチルアジドとの反応によってイミド錯体を与えた。また、チタン/カリウム錯体は室温で常圧の N_2 と反応し、 N_2 配位子が 2 つのチタン金属を end-on 型で架橋した錯体を生成した。得られた窒素錯体の N_2 配位子の N-N 結合 (1.320(5) Å) は、free の N_2 の N-N 結合 (1.098 Å) と比較して大きく伸長している。さらに、Raman スペクトルでは N-N 伸縮振動が 1265 cm^{-1} に観測され、free の N_2 における値 ($\nu_{N-N} = 2330\text{ cm}^{-1}$) と比較して大きく低波数側へシフトしていることが確認された。これらの実験事実および N_2 錯体の DFT 計算の結果から、この架橋 end-on 架橋 N_2 配位子は 4 電子還元されており、カリウム金属と N_2 配位子の相互作用が重要であることを明らかにした。

第 6 章では、第 5 章で合成した N_2 錯体の反応性について記述した。この N_2 錯体の Ti-N 結合は多重結合性を持ち、イミド錯体としての反応性が期待できる。ヨードメタンとの反応では 1,2-ジメチルヒドラジド錯体が生成した。反応時間を延長することでさらに N 上のメチル化が進行し、 $[Me_2NNMe_3]I$ および出発原料であるカルバトラン型 $[(O_3C)Ti]$ 錯体が得られた。また、 N_2 錯体と二酸化炭素との反応では、 N_2 と CO_2 の 1:3 のカップリング反応が進行し、三分子の CO_2 が Ti-N 結合に挿入した錯体を生成した。さらにクロロトリメチルシランを作用させることで、ヒドラジン化合物 $N_2(SiMe_3)(CO_2SiMe_3)_3$ を得るとともに、出発のカルバトラン錯体を再生した。これらの結果は、 N_2 から直接的に N-C 結合を形成する手法として意義深いものである。

第 7 章では本研究の成果と、その学術的意義についてまとめ、最後に本研究の展望について記述した。

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 1 copy 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) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名 : Student's Name	中西 勇介		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	川口 博之	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The aim of the work presented in this thesis is to develop a knowledge of the chemistry of clusters by synthesizing multinuclear complexes with group 4 and alkali metals (M/AM multinuclear complexes). The thesis contains seven chapters.

Chapter one introduces the chemistry of early transition metals and aryloxide complexes as a background to the results presented. The review on ate complexes having alkali metals as counter ions is provided, and the strategy for synthesizing M/AM multinuclear complexes is described.

Chapter two describes the synthesis of carbatrane complexes of zirconium and titanium, which serves as building blocks for M/AM multinuclear complexes in the following chapters. Complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction analysis and NMR spectroscopy.

Chapter three represents the chemistry of a hydride-bridging Zr/Na complex, which was prepared by the reaction of the zirconium carbatrane with NaBHET₃. The hydride-bridging Zr/Na complex is found to undergo hydrogenation of white phosphorous P₄, giving an inverted sandwich type *cyclo*-P₃ complex along with release of PH₃.

Chapter four describes the synthesis and the structure of a Zr/K naphthalene complex. The reaction of the zircona-carbatrane with KC₁₀H₈ afforded the Zr/K naphthalene complex, in which the naphthalene unit adopts an 1,2,3,4-η⁴ coordination mode and is distorted from planarity. The complex behaves as a Zr(II) species with concomitant extrusion of free naphthalene. For example, the complex was treated with organic azides to afford the corresponding imide complexes.

Chapter five investigates the synthesis, molecular and electronic structures, and reactivity of a Ti/K naphthalene complex. The complex was prepared by treating the titanium carbatrane with KC₁₀H₈. In contrast with the zirconium analogue, the naphthalene unit appears to be η²-bound to the titanium center. The η²-naphthalene unit is labile and readily replaced by N₂. The reaction smoothly proceed upon exposure of the Ti/K naphthalene complex to N₂ in solution to produce an Ti/K N₂ complex.

Chapter six focuses on the reactivity of the Ti/K N₂ complex. The complex undergoes N-C bond formation with MeI, CO₂, *tert*-butyl isocyanate, and phenylallene.

Chapter seven summarizes the results.

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).