

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	嵩高いシクロペンタジエニル配位子を有する二核ポリヒドリド錯体の合成法の開発と飽和ヘテロ環状化合物の活性化
Title(English)	
著者(和文)	下川隆一
Author(English)	Ryuichi Shimogawa
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10454号, 授与年月日:2017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,桑田 繁樹,川口 博之,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10454号, Conferred date:2017/3/26, 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		下川 隆一	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	高尾 俊郎	准教授	審査員	小西 玄一	准教授	
	審査員	村橋 哲郎	教授				
		桑田 繁樹	准教授				
		川口 博之	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「嵩高いシクロペンタジエニル配位子を有する二核ポリヒドリド錯体の合成法の開発と飽和ヘテロ環状化合物の活性化」と題し、7章より構成されている。

第1章「序論」では、シクロペンタジエニル配位子を有する二核ポリヒドリド錯体上での基質の特異な活性化様式について、とくに金属周りの広い反応場と柔軟な幾何構造を有する二核錯体の高い反応性について概説すると同時に、広い反応場を有するために二核錯体の二量化反応が容易に進行し、不活性な四核錯体を形成するという問題を指摘している。さらに、厳しい条件でも二核骨格を安定に維持するために嵩高いシクロペンタジエニル配位子を二核錯体上に組み込むことの意義について述べている。

第2章「Cp^{*}配位子を有する8族,9族ハロゲン錯体の合成」では、8,9族金属塩化物を用い、効率的な1,2,4-トリ-tert-ブチルシクロペンタジエニル(Cp^{*})配位子の導入法を確立するとともに、Cp^{*}配位子を有するRuクロロ錯体の酸化還元反応について網羅的に調査し、様々な酸化数を有するクロロ錯体が容易に相互変換可能であることを見出している。また、Cp^{*}配位子を有する2価のRuクロロ錯体が四核錯体を形成するのに対して、Cp^{*}配位子の場合はその嵩高さによって多量化が抑制された結果、二核構造を選択的に構築できることを明らかにしている。

第3章「Cp^{*}配位子を有する多核ポリヒドリド錯体の合成」では、2章で合成したCp^{*}配位子を有する8,9族クロロ錯体を効率的に多核ポリヒドリド錯体へと変換する手法について述べ、設計した二核Ruポリヒドリド錯体が定量的に合成できることを明らかにしている。さらに本手法が8,9族金属フラグメントを有するヘテロ二核ポリヒドリド錯体の選択的な合成にも適用できることを明らかにしている。この合成法は、原料としてハロゲン錯体を用いる点で汎用性が高く、また三核錯体の合成にも適用できることを明らかにしている。

第4章「Cp^{*}配位子を有する二核ポリヒドリド錯体の性質と反応性」では、Cp^{*}配位子の電子的及び立体的性質が二核ポリヒドリド錯体の性質に及ぼす影響について調査している。Cp^{*}配位子の電子的な影響は単核錯体の場合と同様の傾向にあることを明らかにし、またCp^{*}配位子の嵩高さによって、加熱もしくは光照射条件での二量化反応が抑制されることを見出している。また、エチレンやアセトニトリルとの反応では、Cp^{*}配位子の嵩高さによって錯体上に取り込まれる基質の数が制限されることでCp^{*}配位子の系とは異なる生成物を与えることを明らかにしている。

第5章「二核ルテニウムテトラヒドリド錯体と飽和ヘテロ環状化合物との反応」では、Cp^{*}配位子によって安定化された二核骨格を利用した飽和ヘテロ環状化合物のC-H結合切断反応について検討し、酸素や窒素原子の配位を足がかりとしたα位でのsp³性C-H結合の切断反応が進行することを明らかにしている。とくに、環状アミン類との反応では二核錯体上での脱水素カップリング反応により、架橋ジイミン錯体が得られることを見出している。

第6章「二核ルテニウム錯体を用いた環状アミン類の触媒的脱水素酸化反応」では、飽和環状アミンと水との触媒的脱水素カップリング反応について検討し、Cp^{*}配位子を有する二核ルテニウム錯体の存在下、ピロリジンと水を反応させることで2-ピロリジノンが触媒的に生成することを明らかにしている。

第7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、嵩高いCp^{*}配位子を有する多核ポリヒドリド錯体の効率的な合成手法の開発とともに、Cp^{*}配位子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。とくに厳しい条件でも二核骨格が安定に維持されることで、飽和ヘテロ環状化合物のC-H結合切断など、これまでのCp^{*}基を有するクラスターでは見られなかった反応性を示すことを明らかにし、水を用いた触媒的な環状アミンの酸化反応の開発にも成功している。これらの成果は、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。