

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)	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	中西勇介	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	川口博之	教授	高尾俊郎	准教授
	審査員	石谷治	教授		
		後藤敬	教授		
		河野正規	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、全 7 章から構成される。

第 1 章「序論」では、前周期遷移金属およびアリアルオキシド配位子の特徴と性質について記述している。続いて、多核金属錯体反応場の特異な反応性について概説し、特にアルカリ金属元素を構成元素として組み込んだ多核金属錯体の反応化学に焦点を置きながら、具体例とともに記述している。遷移金属(M)とアルカリ金属(AM)との協奏的な効果を利用した分子活性化を理念として掲げ、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提案している。最後に本論文の目的と概要についてまとめている。

第 2 章「チタンおよびジルコニウムのカルバトラン型錯体の合成と構造」では、M/AM 型錯体の構築単位となる、チタンのカルバトラン型錯体 $[(O_3C)Ti(thf)_2]$ の合成を行い、ジルコニウム錯体 $[(O_3C)Zr(thf)_3]$ との構造比較を行っている。また、 $[O_3C]$ 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型錯体である $[(O_2CP)M]$ および $[(O_2CC)M]$ の合成も行っている。

第 3 章「ジルコニウム/ナトリウム-ヒドリド錯体の合成と反応性」では、 $[(O_3C)Zr]$ に対して、アルカリ金属試薬として $NaBHEt_3$ を反応させることで、ナトリウムとジルコニウムを併せもったヒドリド架橋多核錯体を合成し、その反応性について調査を行っている。 Zr/Na ヒドリド錯体と CO_2 の反応では、 $Zr-H$ 結合への CO_2 の挿入反応が進行し、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生成することを見出している。また、 Zr/Na 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選択的に水素化を受けることで 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生成することを明らかにしている。さらに DFT 計算を行うことで、2 つの Zr 金属間に架橋した環状 P_3 配位子の結合状態を解明している。

第 4 章「ジルコニウム/カリウム-アレーン錯体の合成と構造・反応性」では、ジルコニウムのカルバトラン型錯体 $[(O_3C)Zr(thf)_3]$ および $[(O_2CP)ZrCl(thf)]$ に対して、アルカリ金属試薬としてカリウムナフタレニド $KC_{10}H_8$ あるいはカリウムグラファイト KC_8 を反応させることで、 Zr 金属上に芳香環が配位した Zr/K 錯体を合成している。 Zr/K ナフタレン錯体はアジドと反応することで、イミド錯体を与えることを見出しており、ナフタレンがジルコニウム上から脱離することで、ナフタレン錯体が $Zr(II)$ 前駆体としての反応性を示すことを明らかにしている。

第 5 章「チタン/カリウム-ナフタレン錯体の合成と構造・反応性」では、チタンのカルバトラン型錯体 $[(O_3C)Ti(thf)_2]$ に対して $KC_{10}H_8$ を反応させることで、ナフタレン配位子が Ti 金属上に η^2 型で結合した Ti/K ナフタレン錯体を合成し、その構造と反応性について調査している。 Ti/K ナフタレン錯体は、メンチルアジドとの反応によってイミド錯体を与える。また、室温下で常圧の N_2 とも反応し、 N_2 配位子が 2 つのチタン金属を end-on 型で架橋した錯体が生成することを見出している。各種測定や DFT 計算を行うことで、窒素錯体の分子構造や電子状態を詳細に調査している。その結果、 N_2 分子が 4 電子還元されており、 Ti 金属と N_2 配位子の結合は多重結合性を示すことを明らかにしている。

第 6 章「チタン/カリウム-窒素錯体の反応性」では、窒素錯体を用いた N-C 結合形成反応について検討を行い、窒素分子変換反応の開拓を行っている。例えば、ヨードメタンを作用させることで N 上のメチル化反応が容易に進行し、ペンタメチルヒドラジニウムイオンおよび出発錯体が生成することを見出している。また、 CO_2 を作用させると、三分子の CO_2 が $Ti-N$ 結合に挿入し、続くクロロシランとの反応によって置換ヒドラジン化合物が得られるとともに、出発の錯体が良好な収率で再生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、その学術的意義について明らかにするとともに、本研究の将来的な展望について記述している。

以上要するに、本研究では遷移金属とアルカリ金属を含む多核錯体の合成を行い、その二種類の金属による協奏的な効果を活かすことで、多様な小分子活性化反応へ展開している。これらの成果は、特異な化学特性を備えた新しい金属錯体反応場を設計する上で指針となるものであり、理化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に価値があるものと認められる。