

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	15族支持配位子を持つタングステン-ルテニウム二核錯体の合成と反応 及び三核ルテニウム上での三重架橋シリリン錯体の合成
Title(English)	
著者(和文)	鶴田浩之
Author(English)	Hiroyuki Tsuruda
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11472号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,小坂田 耕太郎,村橋 哲郎,川口 博之,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11472号, Conferred date:2020/3/26, 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		鶴 田 浩 之	
論文審査 審 査 員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	高尾 俊郎		准教授	審査員	桑田 繁樹	准教授
	審査員	小坂田 耕太郎		教授			
		村橋 哲郎		教授			
		川口 博之		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「15 族支持配位子を持つタングステン-ルテニウム二核錯体の合成と反応及び三核ルテニウム上での三重架橋シリリン錯体の合成」と題し、5 章より構成されている。

第 1 章「序論」では、多核錯体に期待される反応性について示し、とくに異種金属錯体のもつ反応場の異方性が小分子の活性化に効果的に機能する点について述べるとともに、ニトロゲナーゼの活性中心に見られる 6 族と 8 族から構成される異種金属反応場の示す反応性について概括している。また、これまでに当研究室で行われた C_5Me_5 基を用いた 6 族金属とルテニウムからなる二核錯体の研究を示すとともに、その分子構造に起因して隣接する金属間の協同効果が発揮されないという問題点を挙げている。そして多点相互作用を効果的なものにするためには支持配位子および架橋配位子を適切に選択する必要性を指摘し、混合配位子型の異種金属錯体を研究することの重要性について述べている。

第 2 章「タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応」では、3 つのリンがタングステンに配位した単核ヒドリド錯体と C_5Me_5 基および 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane を有するルテニウム錯体を用いたタングステンとルテニウムから構成される異種金属二核ヒドリド錯体の選択的な合成法と、それらの反応性について述べている。三座のキレート配位子である $triphos$ 配位子を用いた場合は 3 つのリンがタングステン上に $facial$ に、3 分子の PMe_3 を用いた場合には $meridional$ に配位することを、それぞれ単結晶 X 線構造解析を用いて明らかにし、リンの配座によってヒドリド配位子の脱離のしやすさが大きく変化することを明らかにしている。

第 3 章「二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応」では、タングステンイミド錯体を前駆体とした配位不飽和なルテニウムとの異種金属二核ビス架橋イミド錯体の合成と、その反応性について述べている。一酸化炭素などの 2 電子供与体は選択的にルテニウム上に付加するのに対し、トランスメタル化反応はタングステン上のクロロ配位子との間で選択的に進行することを明らかにしている。さらに、タングステン上にメチル基が導入された錯体は、メチルリチウムによって脱プロトン化され、架橋メチレン錯体を与えることを見出している。また、クロロ錯体の 2 電子還元によって生じる低原子価種はベンゼンの C-H 結合を切断し、タングステン上にフェニル基をもつ架橋ヒドリド錯体を与えることを明らかにしている。これらの反応の際には架橋イミド配位子はタングステン上の末端へと転位しており、架橋イミド配位子が配位様式を柔軟に変化させることができる $hemilabile$ 性をもつことの重要性を示している。

第 4 章「三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成」では、 C_5Me_5 基によって支持された三核ルテニウム錯体と 3 つの Si-H 結合をもつ 1 級シランとの反応を通じて、多金属反応場で基質が活性化される様子を段階的に観察することに成功している。すなわち 3 つの Si-H 結合がルテニウムに σ 配位した三重架橋シラン錯体が、脱水素化を受けることで三重架橋シリル錯体、三重架橋シリレン錯体さらには三重架橋シリリン錯体へと逐次的に変換される様子を結晶構造解析を用いて明確に示している。これら一連の反応は隣接する金属中心が協同的に基質を活性化する様子を示すものであると同時に、固体触媒表面に基質が吸着する様子をモデル化したものと見なすことができる。

第 5 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、隣接する金属中心の協同効果を発揮させるための多金属反応場の設計について調査した結果であり、とくに混合配位子型 W/Ru 二核反応場の効率的な合成法の開発と反応性に及ぼす配位子の影響について明らかにしたものである。また、三核ルテニウム錯体と 1 級シランとの反応では、多金属反応場でのシランの活性化を段階的に観察することに成功し、隣接する金属がシランに対して協同的に作用する様子を明確に示すことに成功している。これらの成果は、多核金属錯体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ものであり、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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。