

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 石野博重

低原子価の遷移金属錯体、とりわけ $\{M(\text{phosphine})_4\}$ の組成をもつ 0 価のモリブデンおよびタングステン錯体の金属フラグメントは様々な小分子の活性化に有効である。本研究ではこのフラグメントを用いた窒素分子およびアセチレンの新規な活性化と変換反応についての研究に関するものである。本論文は 6 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の主題である $\{M(\text{phosphine})_4\}$ の組成をもつ 0 価のモリブデンおよびタングステン錯体上での様々な小分子、特に窒素分子の活性化ならびに変換反応と、多核窒素錯体における窒素分子の反応性について、従来の研究状況を概観し、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章では窒素分子から含窒素複素環化合物の直接的合成法の開発に関する研究として、最も重要な含窒素有機化合物の一つであるピリジンの合成について述べている。窒素錯体の配位窒素分子をプロトン化および配位子交換して得られるヒドラジド(2-) 錯体にピリリウムカチオンを反応させることにより、錯体上に配位窒素由来のピリジン環を有する (1-ピリジニオ)イミド錯体を合成することに成功した。さらに得られた錯体は水酸化カリウムあるいはコバルトセンとの反応や熱分解によっても容易に N-N 結合の開裂を起こし、ピリジン誘導体を与えることが明らかとなった。本研究で得られた錯体は、金属錯体上における窒素分子からアンモニアへの変換の重要な中間体の 1 つであるヒドラジジウム錯体の一種と考えられるが、今回見出した一連の反応は単離されたヒドラジジウム錯体で実際に N-N 結合の開裂が認められた最初の例となるものである。

第 3 章では配位窒素分子のボリル化によるボリルジアゼニド錯体の合成と構造について述べられている。アニオン性タングステン窒素錯体に 1、2 級ボランを反応させることにより、末端窒素原子が直接ボリル化されたボリルジアゼニド錯体を合成し、その構造の詳細を明らかにした。さらに無電荷の窒素錯体と 9-BBN-OTf の反応からは典型金属-遷移金属間の架橋窒素錯体では非常に珍しい直線状の W-N-N-B コアを持つボリルジアゼニド錯体が得られることを明らかにした。以上の結果は配位窒素分子のボリル化反応としては最初の例となるものであり、窒素分子の新たな反応性を見出すことに成功した。

第 4 章ではガリウムを含む窒素錯体の合成と構造について述べられている。

窒素錯体に Ga_2Cl_4 または GaCl_3 を反応させることにより、タングステンとガリウムを含む新規な 4 核架橋窒素錯体を合成し、その構造を X 線構造解析により明らかにした。本研究で得られた錯体はガリウムを含む窒素錯体の例としては初めてのものである。

第 5 章では 6 族と 4、5 族遷移金属を含む異種金属架橋窒素錯体の合成、構造、および反応性について述べている。窒素錯体と様々な 4、5 族金属化合物との反応により、タングステンとチタン、ニオブ、タンタル間に架橋二窒素配位子を持つ異種金属二核窒素錯体を合成し、X 線解析により構造の詳細を明らかにした。さらに、ジルコニウム、ニオブ、タンタルのメチル錯体と窒素錯体の反応からも同様な架橋錯体を得ることに成功した。また、得られた架橋錯体と硫酸との反応ではアンモニアが選択的に得られたが、これは同種の金属で架橋された錯体がヒドラジンを生成する傾向が強いことと対照的な結果であった。ここで合成したタングステン-チタン架橋窒素錯体がオレフィンの重合に関して極めて高活性であることも見出した。窒素固定酵素ニトロゲナーゼにおける窒素分子の活性化が多核サイト上で進行していることから、多核窒素錯体における窒素分子の高度な活性化が注目を集めているが、異種金属架橋窒素錯体の例は非常に限られており、架橋二窒素配位子の特徴を明らかにする上で本研究は重要な知見を与えるものである。

第 6 章では特異な 5 配位 0 価モノアセチレン錯体の合成と反応性について検討した結果を述べている。モリブデン、タングステンの窒素錯体に過剰量のリチウムアセチリドエチレンジアミン錯体を反応させることにより、アセチレン 1 分子が金属上に side-on 型で配位した 5 配位 0 価モノアセチレン錯体が見出され、このアセチレン配位子が 4 電子供与性であることを明らかにした。本錯体は 4 電子供与アセチレン配位子を含む d^6 5 配位金属錯体のきわめて稀な例である。さらに本アセチレン錯体とフェロセニウム塩および酸との反応では、溶媒や中心金属の種類によってカチオン性アセチレン錯体、メタラシクロプロペン錯体、カルビン錯体などの異なる生成物を与えるという興味深い事実を見出している。

以上のように、本論文では $\{\text{M}(\text{phosphine})_4\}$ の組成をもつ 0 価のモリブデンおよびタングステン錯体フラグメントを用いた窒素分子およびアセチレンの活性化と変換反応について検討し、構造的に特徴ある窒素錯体、アセチレン錯体を合成するとともに様々な反応性を開発することに成功した。その成果は有機金属化学、有機工業化学の進展に寄与するところ大である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。