

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 竹本 真

本論文は、常温常圧に近い穏和な反応条件下に窒素分子と水素分子から直接アンモニアを合成する新規な窒素固定法の開発を研究目的とし、窒素分子、水素分子それぞれを活性化する金属錯体を組み合わせた混合金属錯体系を利用したアンモニアの合成、およびそれに関連した水素分子の活性化を促進する混合金属錯体の合成について述べたものであり、全5章により構成されている。

第1章では序論として、金属錯体上へ配位させた窒素分子が、中心金属からの電子供与と外部からのプロトン供給により、常温常圧でアンモニアへと変換されるという原理に着目し、水素分子を別の金属錯体上で活性化し、プロトンと電子あるいはヒドリドという形式で配位窒素分子へと作用させるという方法による、穏和な反応条件下でのアンモニア合成の可能性を提案するとともに、水素分子のヘテロリティックな活性化を含む素反応および、触媒反応の実例を概観している。

第2章では、タングステン窒素錯体とルテニウム分子状水素錯体とを組み合わせた混合金属系におけるアンモニア合成反応について検討した結果について述べている。タングステン錯体上で活性化した窒素分子から、種々のルテニウム錯体上で活性化した水素分子との反応により、常圧、55度という穏和な反応条件下にアンモニアが得られることを明らかにし、さらにこの混合金属系においては、アンモニアの生成には少なくとも pK_a 8 程度の配位水素の酸性度が必要であることを明らかにしている。反応系中における錯体の挙動にも注目し、ルテニウムに配位した水素分子によるタングステン上の配位窒素分子の段階的なプロトン化が進行していることを明らかにするとともに、配位窒素分子が2度のプロトン化を受けた中間体であるヒドラジド錯体を単離し、X線構造解析によりその構造を決定している。また、同時にルテニウムのヒドリド錯体の生成を確認することにより、タングステンに配位した窒素分子がルテニウムに配位した水素分子を求核的に攻撃することで水素分子がヘテロリティックに開裂するとともに窒素-水素間に結合が形成されることを示し、水素分子のヘテロリティックな活性化が窒素分子と水素分子からのアンモニア合成に有効であると結論づけている。

第3章では、水素分子のヘテロリティックな活性化を行う反応場としての金属-アミド結合について述べている。独自に設計したジアミドチオエーテル型の新規な3座配位子を用いて、ルテニウムを始めとする後周期遷移金属のアミド錯体を合成し、それらの構造の詳細を明らかにしている。さらに、窒素分子の水素化には至っていないものの、得られたアミド錯体がニトリルの炭素-窒素3重結合の水素化に触媒活性を示すことを明らかにしている。

第4章では、水素分子をプロトンと電子へと変換する金属酵素ヒドロゲナーゼが、システインチオラートに囲まれたニッケルイオンと電子伝達に寄与する鉄硫黄クラスターを含むことに着目し、ニッケルおよび同族のバラジウム、白金について酸化還元活性なフェロセンジチオラート配位子を有する錯体を合成し、その構造の詳細を明らかにしている。これら複核ジチオラート錯体の1電子酸化により、もう一つの10族金属フラグメントがジチオラート配位子上へ取り込まれた3核錯体が見出されている。また、ジチオラート配位子上へルテニウムを取り込んだ異種金属3核錯体の合成にも成功している。

第5章では、ルテニウムを含むチオラート錯体の合成について述べており、2価のアレーンルテニウムフラグメント2つがフェロセンジチオラート配位子で架橋された異種3核錯体を合成し、その酸化還元挙動を明らかにしている。さらにルテニウムが2価から1価へ還元された錯体の単離に成功するとともに、得られた錯体の親電子試薬との反応性を明らかにしている。また、シクロペンタジエニル基を配位子とするルテニウムフラグメントを用いた場合には、3価のルテニウム2つと4価のルテニウムがフェロセンジチオラート基に結合した不完全キューバン型の四核クラスターが得られることも明らかにしている。

以上のように本論文では、窒素分子と水素分子から穏和な反応条件下にアンモニアを合成する反応をタングステン窒素錯体とルテニウム分子状水素錯体からなる混合金属系を利用して詳細に検討すると同時に、水素分子をヘテロリテックに活性化する新規な貴金属アミド錯体を開発している。さらに、金属酵素ヒドロゲナーゼに関連して、8族および10族遷移金属を同一分子内に含む混合金属型のチオラート錯体の合成にも成功している。これらの結果は錯体化学、有機金属化学、および触媒化学の進展に寄与すること大である。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。