

審査の結果の要旨

氏名 森山 太一

学位論文研究において「ヘテロ原子架橋二核ルテニウム錯体の合成および反応性と触媒的変換反応への応用」を題材として研究を行った。

第1章では多核遷移金属錯体を用いた触媒的分子変換反応と多核ルテニウム錯体を利用した特徴的な反応性について述べ、更に硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いたプロパルギルアルコールを基軸とした反応について概観し、本論文の研究背景について述べている。常温常圧の温和な条件下で窒素分子や水素分子の活性化を行う酵素であるニトロゲナーゼやヒドロゲナーゼの活性中心は硫黄架橋多核構造を有している。当研究グループは、それらの酵素の活性中心に含まれる鉄原子と同族金属であるルテニウム原子に着目し、種々の硫黄架橋二核ルテニウム錯体を合成し反応性の検討を行ってきた。具体的には、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いたプロパルギルアルコールを基軸とする一連の特異な分子変換反応の開発に成功している。これらの反応はルテニウム-アレニリデン錯体を鍵中間体として経由する一般性の高いプロパルギル位変換反応である。一般に単核錯体とは異なり、多核錯体の電子的及び立体的な調節による設計は容易ではなく、これまで多核錯体の反応性を系統的に検討することは困難である。当研究グループは、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を基本骨格として、架橋カルコゲン配位子及び全体の電荷を系統的に変化させた錯体の設計に成功しており、これらの因子が反応性に重要な役割を与えることを明らかにしてきた。しかし、これらの二核ルテニウム錯体を用いた特異な反応に適用できる基質はプロパルギルアルコールに限られてきた。そこで、更なる分子変換反応や小分子の活性化反応等のより広範な触媒反応系の開発を目的に二核ルテニウム錯体の修飾を行った。具体的には、架橋ヘテロ原子としてカルコゲン元素以外の他のヘテロ原子を導入した新規錯体の合成や二核錯体のルテニウム上の価数の修飾を行い、その触媒能に関する検討を行った。

第2章ではルテニウム-アレニリデン錯体を経由するエチニルシクロプロパンとアルデヒドやアルジミンとの触媒的[3+2]環化付加反応の開発に関する研究成

果について述べている。触媒量の硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、二つのメトキシカルボニル基を有するエチニルシクロプロパンに芳香族アルデヒドや*N*-トシル芳香族アルジミンを作用させることで、環化付加反応生成物であるエチニルテトラヒドロフラン及びピロリジンを得た。これまで遷移金属アレニリデン錯体の合成の前駆体はプロパルギルアルコール及びその誘導体に限られてきたが、本系では新たにエチニルシクロプロパンが有効な前駆体となることを明らかにした。

第3章では触媒的 α -メチルスチレンの二量化反応において硫黄架橋二核ルテニウム錯体上の価電子数が反応性に及ぼす影響に関する研究成果について述べている。二核錯体のルテニウム上の価電子数を変化させることで二核錯体のLewis酸性度を調節し、それらの尺度を評価する為に、 α -メチルスチレンの二量化反応をモデル反応として設計し触媒能の検討を行った。実際に、触媒量の硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、 α -メチルスチレンの二量化反応の検討を行ったところ、二核錯体のルテニウム上の価電子数により異なる反応生成物を与えることを見出した。ルテニウム(III)-ルテニウム(III)を用いた場合には鎖状二量体を与えるのに対し、ルテニウム(III)-ルテニウム(IV)を用いた場合には環状二量体を選択的に与えた。当初の設計通り、同様の骨格を持つ多核錯体の価電子数を修飾することで反応性を制御することに成功した。

第4章ではホスフィド-ヒドロスルフィド架橋二核ルテニウム錯体の合成とそのホスフィド-スルフィド架橋多核ルテニウム錯体への変換反応に関する研究成果を述べている。水素分子の変換反応を目的にホスフィド-ヒドロスルフィド架橋二核ルテニウム錯体を設計した。この錯体を触媒として用いた水素分子の触媒的ヘテロリティック活性化反応は進行しなかったが、化学量論量の塩基存在下で錯体と一気圧の水素分子とを作用させたところ、水素分子がヘテロリティック開裂した錯体の生成を示唆する結果を得た。更に、ホスフィド-ヒドロスルフィド架橋二核ルテニウム錯体の脱プロトン化反応やアルキンとの反応を検討することで、設計した錯体の反応性の詳細を明らかにした。本系では、異なるヘテロ原子架橋配位子を導入した多核ルテニウム錯体の設計に成功しており、今後のヘテロ原子架橋多核錯体を利用した小分子の触媒的変換反応への指針になると確信している。

第5章では本論文の総括と今後の展望について述べている。

以上本論文では、二核ルテニウム錯体上に対して電子的及び立体的な修飾を行うことで、新規触媒反応の達成や今後の更なる触媒反応開発への指針となりうる多核錯体の設計法を確立した。これらの成果は多核遷移金属錯体を用いた触媒反応開発の研究分野の発展に貢献したものである。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。