

審査の結果の要旨

氏名 宮崎貴匡

本学位論文は、メタロセニルジホスフィン部位を有する遷移金属錯体を用いた分子変換反応の開発に関する研究を検討し、その研究成果についてまとめたものであり、全部で六章から構成されている。

第一章では、複数の金属からなる反応系における特異な反応性の発現に着目し、特にメタロセン骨格を分子内に有する多核錯体の反応性について概観している。近年、有機合成化学の分野において、異なる複数の金属を分子内に有する多核錯体を用いた反応の研究が行われるようになってきている。単核錯体を用いた場合とは異なり、多核金属錯体を用いた反応系では、分子内に存在する複数の金属原子間での電子授受や基質分子の協同的な活性化を通して、単核錯体を用いた場合には不可能であった特異な反応の実現が期待できる。しかしながら、それら多核錯体固有の協同効果を分子変換反応へ応用することに成功した例は未だ少ない。さらに単核錯体とは異なり、多核錯体は合理的な合成法の確立が十分なされておらず、配位子の微細な調整等による反応性の制御が困難であった。以上の背景を踏まえて、メタロセニルジホスフィンを配位子に有する多核錯体を新たに分子設計した。この多核錯体ではメタロセン骨格の中心金属を代替あるいは置換基導入等により、その反応性を容易に制御できる。特に本研究では、安定な酸化還元特性を有するフェロセン及び中心金属上に基質分子の活性点を有する 4 族メタロセンに着目し、金属間での電子授受を期待したフェロセニルジホスフィン部位を有する異種二核錯体及び基質分子の協同的な活性化を期待した 4 族メタロセニルジホスフィンを配位子に有する異種二核錯体をそれぞれ分子設計した。そして、それら異種二核錯体の特性を活かした分子変換反応の開発に取り組んだ。

第二章では、フェロセニルジホスフィンを配位子に有するモリブデン窒素錯体を用いた、可視光照射による窒素-窒素間結合切断を鍵とする窒素分子のアンモニアへの変換反応の開発ならびに可逆的な配位窒素分子の窒素-窒素間結合切断及び再成反応を観測した研究成果について述べている。前者の反応は、窒素分子のアンモニア変換反応に可視光を利用する新たな手法を提示するものである。可視光を用いることにより、窒素分子のアンモニア変換に必要な反応段

階数が従来と比較して大幅に減少しており、効率的なアンモニア生成反応開発につながる重要な知見を与えたものであるといえる。一方で後者の反応は、配位窒素分子の窒素-窒素間結合切断及び再成がモリブデンの均一活性点上で進行することを錯体化学的に捉えた初めての例である。分子内のフェロセン部位の酸化によって誘起されるモリブデンから鉄への 1 電子移動反応に伴うニトリジル錯体の生成が本反応の鍵となっている。すなわち本反応では、鉄及び隣接するモリブデン間での電子授受が、既存のモリブデン窒素錯体では不可能であった窒素分子の可逆的な窒素-窒素間結合切断及び再成という特異な反応を可能にした。

第三章では、4 族メタロセニルジホスフィン配位子に有する 6 族金属錯体の合成に成功した研究成果について述べている。基質の協同的な活性化が期待できる、4 族及び 6 族金属からなる配位不飽和な反応場を有する一連の異種二核錯体の合成に成功した。

第四章では、4 族メタロセニルジホスフィン配位子に有する 8 族金属錯体を触媒として用いたアミンボラン化合物の触媒的脱水素反応に成功した研究成果について述べている。本反応系において触媒中の 4 族金属及び 8 族金属によるアミンボランの協同的な活性化が触媒反応の鍵であることを明らかにした。本反応は均一系多核錯体をアミンボラン化合物の脱水素反応へ応用することに成功した初めての例であるとともに、異種金属による基質分子の協同的な活性化を触媒的分子変換反応へ応用することに成功した数少ない例である。

第五章では、4 族メタロセニルジホスフィン配位子に有する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の触媒的プロパルギル位置換反応に成功した研究成果について述べている。本反応系において、4 族メタロセニルジホスフィン部位の塩素配位子の隣接するルテニウムへの架橋が触媒反応の鍵であることを明らかにした。本反応は 4 族メタロセニルジホスフィン配位子に有する多核錯体の触媒的分子変換反応に対する有用性を提示したものである。

第六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、メタロセニルジホスフィン部位を有する遷移金属錯体を用いた窒素分子の特異な変換反応ならびに複数の有用な触媒反応の開発に成功した。本研究は多核錯体固有の協同効果を分子変換反応へ巧みに応用することに成功した数少ない例であり、関連する研究分野の発展に大きく寄与する成果である。さらに本研究において合成に成功した一連の多核錯体の反応性は、メタロセン骨格の中心金属代替や置換基導入により容易に制御可能であり、今後の多核錯体を用いた分子変換反応における分子設計の重要な指針を与えたものであるといえる。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。