T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	トリアザシクロノナン類を含む混合配位子型ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成と反応
Title(English)	Synthesis and Reactivity of Mixed-Ligand Ruthenium Polyhydrido Clusters Containing Triazacyclononane-Type Ligand
著者(和文)	名村響
Author(English)	Kyo Namura
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9441号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木　寛治,碇屋　隆雄,大友　明,川口　博之,高尾　俊郎,桑田　繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9441号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	名村 響	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	鈴木寛治
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	高尾俊郎

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

金属クラスターは分子内に複数の金属原子を含んでいるため，基質の多点配位や多電子移動が可能であり，単核錯体では達成することが困難な反応を実現できる可能性を秘めている．特に，電子状態の異なる金属同士を組み合わせてクラスターを構築した場合では，金属間に生じる分極によって複核反応場に電子的・立体的な異方性が誘起される．反応場の異方性は基質の取り込み過程における配位の方向の制御や，基質を活性化する際の位置選択性の起源となることから，金属クラスターを用いた反応開発を進める上で，反応場の異方性を制御することは重要である．本研究では，金属の違いが反応場に誘起する異方性を排除し支持配位子の違いによって複核反応場に誘起される異方性を評価するため，同種の金属によって構成される等核混合配位子型錯体に着目した．新規な等核混合配位子型クラスターの合成法を確立し，それらの構造，電子状態，反応性に関する知見を得ることを通して，混合配位子系の導入が複核反応場に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．

第 1 章「序論」では，ポリヒドリドクラスターの特性とその電子状態制御について概説した．複核反応場の異方性を制御することの重要性について述べ，さらに等核混合配位子型錯体を用いて混合配位子系が複核反応場に及ぼす影響を評価することの意義を述べた．

第 2 章「Cn 類を含む単核ルテニウムポリヒドリド錯体およびヒドリドクラスターの合成」では，等核混合配位子型錯体の有用な前駆体となる，1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン(Cn*) を支持配位子とする単核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $[Cn^*RuH(H_2)_2]^+$ **(5)** および，その 1,4,7-トリアザシクロノナン (Cn) 類縁体 $[CnRuH(H_2)_2]^+$ **(4)** の合成について述べた．Cn 配位子の窒素上の水素原子がプロティックな性質を有することによって窒素原子が負に分極するため，Cn* に比べて Cn の電子供与能が増大することを NBO 計算によって明らかにした．さらに，錯体 **4** の脱水素カップリング反応によって四核ルテニウム錯体を合成した．これに対して，錯体 **5** を前駆体とした場合には二核ルテニウム錯体が得られ，Cn 配位子の置換基を変化させることで，得られるクラスターの核数が変化することが明らかになった．

第 3 章「Cn*/Cp* 混合配位子系が二核ルテニウム反応場に誘起する異方性の評価」では，配位子の電子的な性質の差によって反応場に誘起される異方性の評価を目的とし，Cn* および Cp* 配位子を含む二核ルテニウムトリヒドリド錯体 $Cn^*Ru(\mu\text{-}H)_3RuCp^*$ **(11)** を用いた．混合配位子系の導入によって金属間に分極が生じていることを NBO 計算によって明らかにした．さらに，ヒドリド配位子は Cn* 側のルテニウムに接近して位置し，支持配位子の電子的な性質の差によって反応場に電子的・立体的な異方性が生じることを確認した．錯体 **11** と二酸化炭素の反応では，常温常圧下でビスホルマート錯体 $Cn^*Ru(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\ \kappa^1\text{-}O_2CH)_2(\mu\text{-}H)RuCp^*$ **(15)** が定量的に得られた．さらに，錯体 **11** と一酸化炭素およびエチレンの反応によって，通常は安定な Cn* 配位子が，Cn*/Cp* 混合配位子系では容易に活性化され，2 つの金属中心に架橋配位することを明らかにした．

第 4 章「Cn*/ホスフィン混合配位子系を用いた二核反応場の構造制御と窒素捕捉機構の解明」では，複核反応場に生じる異方性の制御を目指し，電子的・立体的性質の調節が容易なホスフィン類を導入した Cn*/ホスフィン混合配位子型二核ルテニウム錯体を合成した．カチオン性ペンタヒドリド錯体 $[Cn^*Ru_2H_5(PR_3)_2]^+$ の構造すなわち ∠P–Ru–P がホスフィン配位子に応じて変化し，対称な三級ホスフィン用いた場合には，古典的ヒドリド錯体 $[Cn^*Ru(\mu\text{-}H)_3Ru(H)_2(PR_3)_2]^+$ **(23)** が，非対称なジ-*tert*-ブチルメチルホスフィンを用いた場合には分子水素配位子を含んだ $[Cn^*Ru(\eta^2\text{-}H_2)(\mu\text{-}H)_2RuH(P^tBu_2Me)_2]^+$ **(24)** が得られた．錯体 **23** および **24** は室温下 1 気圧の窒素と反応し，窒素錯体 $[Cn^*Ru(N_2)(\mu\text{-}H)_2RuHP_2]^+$ **(26)** を与えた．錯体 **23** と二酸化炭素の反応では，二酸化炭素が Ru–H 結合へ挿入し，モノホルマート錯体 $[Cn^*Ru(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-}O_2CH)(\mu\text{-}H)_2Ru(\eta^2\text{-}H_2)(PR_3)_2]^+$ **(29)** が得られた．これに対して，錯体 **23** の脱プロトン化によって得られる中性錯体 $Cn^*Ru(\mu\text{-}H)_3RuHP_2$ **(25)** と二酸化炭素の反応では，二酸化炭素の C=O 結合が切断され，モノカルボニル錯体 $[Cn^*Ru(CO)(\mu\text{-}H)_2RuHP_2]^+$ **(30)** が生成した．

第 5 章「総括」では，研究の成果をまとめた．

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	名村　響	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	鈴木寛治
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	高尾俊郎

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Transition-metal cluster complexes often exhibit specific reactivity based on the cooperative behavior of adjacent metallic centers. Especially, steric and electronic anisotropy in the multimetallic reaction site is a subject of special interest in the reaction chemistry of cluster complex. However, there is few example of the synthesis and reaction chemistry of homometallic mixed-ligand polyhydrido complex. The influence of the mixed-ligand system on the polyhydrido complex remains unclear. In this context, I synthesized diruthenium polyhydrido complexes supported by 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Cn*) and C_5Me_5 (Cp*) or bulky phosphine ligands as new series of homometallic mixed-ligand polyhydrido complexes. To reveal the influence of the mixed-ligand system on the polyhydrido cluster, I investigated structures and reactivities of these complexes.

In chapter 1, the background and the purpose of this work were described.

In chapter 2, I synthesized monoruthenium pentahydrido complex $[Cn^*RuH(H_2)_2]^+$ (**5**) as a precursor of mixed-ligand complexes. The electronic property of **5** was compared with that of $[CnRuH(H_2)_2]^+$ (**4**). Furthermore, tetraruthenium complex $[(CnRu)_4H_8]^{4+}$ and diruthenium complex $[(Cn^*Ru)_2H_3]^{2+}$ were synthesized.

In chapter 3, to evaluate the influence of the mixed-ligand system, Cn*Ru(μ-H)RuCp* **11** was synthesized. The complex **11** reacted with CO_2 to produce Cn*Ru(μ-κ^1: κ^1-$O_2CH)_2$(μ-H)RuCp* (**15**), quantitatively. Furthermore, unusual C-H bond cleavage of Cn* ligand occurred smoothly, on Cn*/Cp* mixed-ligand system.

In chapter 4, to enable the tuning of the steric and electronic anisotropy between metals, Cn*/phosphine-type mixed-ligand complexes were synthesized. The structure of diruthenium pentahydrido complex $[Cn^*Ru_2H_5(PR_3)_2]^+$ was dependent on phosphine ligands. When symmetrical PCy_3, $PCyp_3$ or P^iPr_3 were used, classical $[Cn^*Ru(\mu\text{-}H)_3Ru(H)_2(PR_3)_2]^+$ (**23**) were obtained. On the other hand, non-classical $[Cn^*Ru(\eta^2\text{-}H_2)(\mu\text{-}H)_2RuH(P^tBu_2Me)_2]^+$ (**24**) was obtained, when P^tBu_2Me was used. The complex **23** and **24** reacted with N_2 to produce $[Cn^*Ru(N_2)(\mu\text{-}H)_2RuH\mathit{P}_2]^+$ (**26**). The complex **23** reacted with CO_2 to produce $[Cn^*Ru(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-}O_2CH)(\mu\text{-}H)_2Ru(\eta^2\text{-}H_2)(PR_3)_2]^+$ (**29**). On the other hand, neutral $Cn^*Ru(\mu\text{-}H)_3RuH\mathit{P}_2$ (**25**) reacted with CO_2 to produce $[Cn^*Ru(CO)(\mu\text{-}H)_2RuH\mathit{P}_2]^+$ (**30**) as a result of C=O bond cleavage.

In chapter 5, the results of this work were summarized.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).