

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ルテニウムとコバルトを含む三核異種金属ポリヒドリド錯体を用いた触媒反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	長岡正宏
Author(English)	Masahiro Nagaoka
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10129号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,村橋 哲郎,田中 健,川口 博之,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10129号, Conferred date:2016/3/26, 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

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

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

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

遷移金属クラスターは、隣接する複数の金属中心による多点配位と金属-金属結合を介した多電子移動により、単核錯体とは異なる様式での基質の活性化が可能となる。所属研究室ではこれまでに、ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成法を確立し、それらがアルカンやベンゼン等の炭化水素化合物に対してユニークな反応性を示すことを明らかとしてきた。しかし、基質と金属との間に複数形成される結合は非常に強固であり、クラスター反応場上で分子変換を達成しても、その特異的な反応性を合成反応へと展開できた例は非常に限られている。ヒドリドクラスターの特徴を活かした触媒反応を開発するためには、分子変換後の基質をクラスター反応場から速やかに脱離させることが重要である。金属と基質との結合を弱め、円滑な基質の脱離を促すため、本研究では金属-配位子間の結合が弱い第一周期遷移金属に着目した。クラスター反応場に第一周期遷移金属を導入することで、ポリヒドリドクラスターの特異な反応性を活かしながら、触媒的な分子変換反応が達成できるものと期待される。

第 1 章では、第一周期遷移金属の特徴およびポリヒドリドクラスターの協同的な基質の取り込みについて概説し、高周期遷移金属から成るポリヒドリドクラスターでは基質の脱離が困難であり、これが触媒反応設計の障害になっていることを指摘した。ポリヒドリドクラスターの反応性を活かした触媒反応の開発には、第一周期遷移金属の導入が有効であることを述べ、Ru と Co から成る異種金属錯体の合成および、それを用いた触媒反応の開発を本研究の目的とした。

第 2 章では、 $\text{Ru}_2\text{Co}$  型テトラヒドリド錯体 **1** の合成法を確立するとともに、Ru と 9 族金属から構成される一連の異種金属錯体 **1, 2, 3** について単結晶 X 線構造解析、CV 測定、DFT 計算を用い、それぞれのクラスター反応場の性質を定量的に評価した。錯体 **1** は  $\text{Ru}_2$  型テトラヒドリド錯体 **4** と Co ビスエチレン錯体との反応によって、収率良く合成できることを見出した。9 族金属上の支持配位子を  $\text{Cp}^{**}$  ( $= \text{C}_5\text{EtMe}_4$ ) とした錯体 **1', 2', 3'** の単結晶 X 線構造解析からは、 $\text{Cp}^*-\text{Ru}$  間の距離が錯体 **3'** から錯体 **1'** にかけて長くなる様子がみられており、含まれる Ru は徐々に高原子価になることが示唆された。したがって、9 族金属の周期が上にいくにしたがい、 $(\text{Ru}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}})$  から  $(\text{Ru}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{III}}, \text{M}^{\text{I}})$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) の電荷の分布に近づくものと推察された。

第 3 章では、錯体 **1, 2, 3** と内部アルキンとの反応を検討し、それぞれ対応する垂直配位型アルキン錯体を得た。Co, Rh を含む錯体ではアルキン配位子が Ru-9 族金属間に架橋した異性体が安定であったが、Ir を含む錯体では Ru-Ru 間にアルキン配位子が架橋した異性体が安定に存在することを明らかとした。異性体間の安定性に関する知見を得るため DFT 計算を行った。その結果、金属中心とアルキン配位子との結合には特筆すべき差がみられなかったが、9 族金属の種

類によってヒドリド配位子の架橋位置の変化が観察された。これは、Co の低原子価状態をとりやすい性質が反映されたものと推測される。

第 4 章では、錯体 **1, 2, 3** とヒドロシランとの反応について述べた。一級シランとの反応では、三重架橋シリル錯体が得られた。これらのシリル錯体ではケイ素が 9 族金属と  $\sigma$  結合するとともに Ru に対して 3c-2e 相互作用 (Ru-H-Si) で架橋しており、新規なケイ素の架橋様式が明らかとなった。三重架橋シリル錯体の赤外吸収スペクトルでは、含まれる 9 族金属周期が上にいくにしたがい  $\nu(\text{Ru-H-Si})$  の高波数シフトが観察されたことから、Co を含む錯体では Ru からシリル配位子への逆供与が最も弱くなることが示された。また、Ir を含む三重架橋シリル錯体と一酸化炭素との反応では、架橋シリル錯体を經由して三重架橋シリレン錯体が得られ、一級シランが三核反応場上で段階的に酸化付加する様子を明らかとした。

第 5 章では、錯体 **1** が 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応に対して高い触媒活性を示すことを明らかとした。反応機構に関する知見を得るため、錯体 **1, 2, 3** と 4-ピコリンとの化学量論反応を検討した。その結果、錯体 **2, 3** と 4-ピコリンとの反応では、反磁性の平行配位型ピリジル錯体が得られたが、錯体 **1** と 4-ピコリンとの反応では、Co 上にビピリジンが形成された錯体が得られた。触媒反応条件では、このビピリジン錯体から遊離のビピリジンが脱離する様子が観察され、Co はクラスター反応場で生じた 2,2'-ビピリジン類を円滑に脱離させるサイトとして機能しているものと推察された。

第 6 章では、本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 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(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) : 博士 (工学)
学生氏名 : Student's Name	長岡 正宏		指導教員 (主) : Academic Advisor(main) 高尾 俊郎
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In the first-row transition metals, the metal-ligand interactions are weaker, and the ligand field splitting energies are more contracted than those of the second- and third-row transition metals. These distinctive features of the first-row transition metals would give different reactivity from the second- and third-row transition metals. In order to extend our heterometallic polyhydrido cluster chemistry, we tried to introduce the first row transition metals into the cluster core. In this thesis, I described the synthesis of a heterometallic cluster containing Ru and Co,  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$  (**1**), and the reactivity toward some substrates. The differences of **1** with its congeners,  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Rh})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$  (**2**) and  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Ir})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$  (**3**), are also discussed.

In chapter 1, the background of this work was described, and the purpose of this study was mentioned.

In chapter 2, the novel synthetic method for  $\text{Ru}_2\text{Co}$  tetrahydride complex (**1**) was described. The reaction of diruthenium complex,  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_4$ , with mononuclear cobalt complex,  $\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)_2$ , in toluene at 80 °C resulted in the quantitatively formation of the heterometallic cluster **1**.

In chapter 3, the reactivity of **1**, **2** and **3** toward alkyne was described. The reactions of **1**, **2** and **3** with alkynes afforded the perpendicularly coordinated alkyne complexes,  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{M})(\mu\text{-H})_2\{\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhC}\equiv\text{CR}\}$  ( $\text{M} = \text{Co, Rh, Ir; R} = \text{Ph, Me}$ ), which were equilibrium mixture of the two positional isomers.

In chapter 4, the reactivity of **1**, **2** and **3** toward silanes was described. Complexes **1**, **2**, and **3** reacted with silanes resulted in the formation  $\mu_3$ -silyl complexes,  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{M})(\mu_3\text{-H}_2\text{SiR})(\mu\text{-H})_3$  ( $\text{M} = \text{Co, Rh, Ir; R} = t\text{Bu, Ph}$ ), having three-center two-electron Ru–H–Si interactions.

In chapter 5, the catalytic activity of **1** was described. Complex **1** catalyzed dehydrogenative dimerization of 4-picoline and afforded 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine in high yield. In contrast,  $\text{Ru}_2\text{Rh}$  analogue **2** and  $\text{Ru}_2\text{Ir}$  analogue **3** did not work efficiently for the reaction.

In chapter 6, the results of this work were summarized and experimental details were described in the experimental section.

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).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).