

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三核ルテニウムポリレン錯体を用いた三核錯体上での含ホウ素複素三員環の構築および架橋オキソポリル配位子を有する新規なヒドリドクラスターの合成
Title(English)	
著者(和文)	金子岳史
Author(English)	Takeshi Kaneko
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10127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,川口 博之,岡本 昌樹,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10127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）： Academic Degree Requested	博士 （工学）	Doctor of
学生氏名： Student's Name	金子 岳史		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高尾 俊郎	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

遷移金属錯体上で安定化することで、不安定な化学種であるポリレン (:BR) に関する調査が行われるようになってきた。単核ポリレン錯体では、ポリレン配位子の安定化のために置換基 R による電子供与と立体保護を行う必要がある。一方で、多核錯体上に配位した架橋ポリレン配位子は、複数の金属中心から逆供与を受けることで効率的に安定化される。そのため、単核錯体では見られない様々な置換基 R を有する多核ポリレン錯体がこれまで合成されてきた。本研究では水素を置換基とするポリレン (:BH) を三重架橋配位子として有する三核ルテニウムヒドリド錯体に注目し、多核錯体上で安定化されたポリレンの性質を研究することで、これまでに知られていないポリレンの新たな性質について明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、ホウ素の特徴とその応用例および、これまでに行われてきたポリレンとポリレン錯体に関する先行研究について述べた。さらに、多核ポリレン錯体の性質について述べ、ポリレンの研究における多核錯体を用いることの意義を示した。

第 2 章ではアルキン配位子を有するポリレン錯体に対する 436 nm の波長の光照射により、三核錯体上での分子内ポリレン移動反応が進行し、アルキン配位子とポリレン配位子が結合することで $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が生成することを示した。この特異な三員環の性質について NMR の測定と DFT 計算を用いて明らかにした。また、三重架橋配位子としてポリレン配位子の代わりにオキソ配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性に関しても検討し、三重架橋配位子の選択が錯体の性質に大きな影響を与えることを示した。

第 3 章ではアルキンに変えてニトリルを用いてイミドイル配位子を有する三核ルテニウムポリレン錯体を合成し、その性質について述べた。得られたイミドイル錯体は加熱反応によりルテニウム-ルテニウム結合の部分的な開裂を経て、ポリレンがニトリルの炭素-窒素結合に挿入した五員環ルテナサイクルを有する錯体へと変換されることを明らかにした。また、プロトン化により得られたカチオン性イミドイル錯体に対して 436 nm の波長の光を照射したところ、アルキン錯体の場合と同様に配位子間のカップリング反応が進行し、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環が三核錯体上で生成することを明らかにした。

第 4 章では多金属中心に架橋配位したポリレン配位子の性質をサイクリックボルタモグラムの測定とピリジンとの反応を通して評価した。 $\mu_3\text{-BH}$ 配位子のホウ素は、置換基である水素による電子的な安定化が無く、金属からの逆供与により大きく安定化されるため、金属のルイス酸性度を高く保つ効果があることを確認した。また、クラスター上ではホウ素はルイス酸点として機能し、ヒドリド配位子を捕捉することでピリジル配位子の還元的脱離の抑制に寄与することを明らかにした。

第 5 章では $\mu_3\text{-BH}$ 配位子を有するポリレン錯体と水との反応による、架橋オキソポリル配位子を持つヒドリド錯体の合成とその性質について述べた。ホウ素-酸素間に多重結合を有するオキソポリル配位子は、ホウ素と酸素の間の分極が極めて大きく非常に不安定であるため、オキソポリル錯体の合成例は極めて少ない。ポリレン錯体と水との反応をジエチルアミン存在下で行うことにより、ポリレン錯体が三重架橋オキソポリル配位子を有する配位不飽和な三核ルテニウムテトラヒドリド錯体へと効率的に変換されることを見出した。得られたオキソポリル錯体は一酸化炭素と速やかに反応し、三つの末端カルボニル配位子を有する二重架橋オキソポリル錯体へと変換された。また、架橋オキソポリル配位子の B-O 結合の分極は、テトラフルオロホウ酸 (HBF_4) との反応により、カチオン性ヒドロキシポリレン錯体が速やかに得られたことから確認した。

第 6 章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).

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:	応用化学	専攻
Department of		
学生氏名:	金子 岳史	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野):	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主):	高尾 俊郎	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副):		
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Borylene fragments (:BR) are low valent species of boron. In order to reveal their unknown nature, the property of a triruthenium complex having a parent borylene (:BH) ligand was studied.

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

In chapter 2, the photochemical reactivity of an alkyne complex having a triply bridging borylene ligand was studied. As a result of the ligand coupling reaction induced by 436 nm light irradiation to the alkyne complex, a three membered BC₂ ring was formed on the triruthenium plane. The property of the BC₂ ring was studied by means of an NMR spectroscopy and a DFT calculation.

In chapter 3, the reactivity of a triruthenium imido complex having a μ_3 -BH ligand was described. Thermolysis of the imido complex gave triruthenium complex containing a five-membered ruthenacycle unit via a borylene insertion into the C-N bond with a partial cleavage of the cluster skeleton. The photochemical reactivity of a cationic imido complex given by the protonation was also studied. In this case, the 436 nm light irradiation produced a μ_3 - η^3 -BCN ring on the triruthenium plane.

In chapter 4, the property of a μ_3 -BH ligand was evaluated by using a cyclic voltammogram studies and a reaction with pyridine. The Lewis acidic nature of the boron atom of the μ_3 -BH ligand was revealed. Due to this property, the boron atom of the μ_3 -BH ligand trapped a hydrido ligand, which suppressed the reductive elimination of the μ -pyridine ligand.

In chapter 5, the construction of bridging oxoboryl (BO) ligands using water as an oxygen source was described. Owing to its instability, there were few reports about the synthesis of oxoboryl complexes. A highly unsaturated tetrahydrido complex capped by a triply bridging oxoboryl ligand was obtained by the reaction of the triruthenium borylene complex with water in the presence of Et₂NH. A novel tricarbonyl complex having a μ -BO ligand was also produced by the reaction with atmospheric pressure of CO gas. The μ_3 -BO complex was converted to cationic hydroxy borylene complex by the protonation using tetrafluoroboric acid. This result clearly showed that the polarized nature of the B-O bond.

In chapter 6, 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 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).