

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	金子 岳史	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	高尾俊郎	准教授	桑田繁樹	准教授
	審査員	村橋哲郎	教授		
		川口博之	教授		
		岡本昌樹	准教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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レン配位子を有する新規なヒドリドクラスターの合成」と題し、6章よりなっている。

第1章「序論」では、遷移金属に結合したホウ素の低原子価化学種であるポリレンの性質の解明に関するこれまでの取り組みについて工業的及び学術的観点からまとめ、現在の課題について述べている。また、複数の金属と結合した架橋ポリレン種と単核ポリレン種との違いを示し、多核錯体上のポリレンの性質を解明することの重要性について述べ、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章「三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性」では、多金属中心に配位したポリレンの光反応挙動に着目し、436 nm の光を照射することで多核錯体上で三重架橋ポリレン配位子とアルキン配位子とのカップリング反応が進行し、ホウ素と炭素からなる  $BC_2$  三員環が形成されることを明らかにしている。一方で、365 nm の紫外光を照射した場合には脱水素が進行することを示し、照射光の波長に応じて反応様式が変化することを明らかにしている。この結果は、架橋ポリレン配位子の光感応性について示した最初の例であり、ポリレン移動反応の機構を解明する上でも重要な知見を与えるものであることを述べている。

第3章「三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の反応性」では、アルキンに代えてニトリルを用い、CN 多重結合へのポリレン移動反応について検討している。三重架橋ポリレン錯体とベンズニトリルとの反応により三重架橋イミドイル錯体を、さらにプロトン化によってカチオン性イミドイル錯体を合成し、それらの熱反応性、光反応性について精査している。中性イミドイル錯体は光反応性を示さなかったものの、140 °C に加熱することでポリレンが CN 結合に挿入したボラルテナシクロペンテニル骨格を有する化合物が得られることを見出している。この反応は CN 多重結合へのポリレンの付加を示唆するものである。実際に、カチオン性イミドイル錯体の光反応によって BCN 三員環を有する錯体の単離に成功し、CC 多重結合の場合と同様に CN 多重結合に対してもポリレンが付加することを明らかにしている。さらに、時間依存 DFT 計算を用いて分子内ポリレン移動反応について考察し、光照射によってポリレン配位子が三重架橋から二重架橋へと配位様式を変化させ、その後ヒドリド配位子との立体反発によって三核平面の上下を移動する機構を提唱している。

第4章「ポリレン配位子上の置換基がクラスターの性質に及ぼす影響」では、ポリレン配位子が三核ルテニウム反応場に与える電子的な影響について、異なる置換基を有する三重架橋ポリレン錯体の酸化還元電位およびピリジンとの反応性を比較することで評価している。また電子供与性基はホウ素の求電子性を低下させることで金属中心からの逆供与を減少させる。その結果、金属中心のルイス酸性は低下し、ピリジンに対する反応性が低下することを明らかにしている。一方で、BH 基の場合は、金属中心からの逆供与のみでポリレンが安定化されるため、金属中心のルイス酸性が向上することを明らかにしている。さらに、クラスター上でホウ素はルイス酸点として機能し、3 中心 2 電子結合によってヒドリドを捕捉し、クラスター上からの基質の還元的脱離を抑制する機能を持つことを明らかにしている。

第5章「架橋オキソポリレン配位子を有する新規な三核ルテニウムヒドリド錯体の合成とその性質」では、三重架橋 BH 配位子のルイス酸としての性質に着目し、水との反応による三重架橋オキソポリレン錯体の合成について検討した結果、ジエチルアミンを添加することで水の付加を 1 分子に抑制し、効率的に三重架橋オキソポリレン錯体が得られることを見出している。ホウ素-酸素間で大きく分極した三重架橋オキソポリレン配位子の性質について、X 線構造解析、IR 測定、および DFT 計算に基づいて考察し、オキソポリレン配位子中の酸素原子はヒドリド配位子をプロトンとして引き抜いて三重架橋ヒドロキシポリレンを与えることを明らかにしている。

第6章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的および工業的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、三核ルテニウムクラスター上での三重架橋ポリレン配位子の挙動および反応性を検討した成果であり、複数の金属によって安定化されたヒドロポリレン種の光反応性・求電子性といった特徴を活かすことで多重結合へのポリレンの付加反応、オキソポリレン配位子の生成といった新しい様式の反応を見出すことに成功している。これらの成果は、低原子価化学種であるポリレンの化学を解明する上での重要な手掛かりを提供するなど工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。