

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	芳香族架橋配位子を有するパラジウムクラスターの合成と構造に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	石川裕騎
Author(English)	Yuki Ishkawa
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10458号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村橋 哲郎,田中 健,高尾 俊郎,岡本 昌樹,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10458号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文概要

応用化学専攻 村橋研究室

石川 裕騎

論文題目 「芳香族架橋配位子を有するパラジウムクラスターの合成と構造に関する研究」

アレーン-パラジウム錯体はパラジウム触媒を用いたアレーン類の分子変換反応において鍵化合物であると考えられている。しかし、溶液中で安定に存在するアレーン-パラジウム錯体はこれまで報告されていなかった。その要因はパラジウムへのアレーン類の π 配位力が極めて弱いことにある。本研究では、パラジウム三核クラスターの架橋配位サイトの背面に用いる架橋配位子を適切に選択することで、パラジウム三核クラスターのベンゼン捕捉能が向上する可能性があると考え、単純なベンゼンを捕捉するパラジウムクラスターを開発することを主要な目的として研究を行った(Figure 1)。

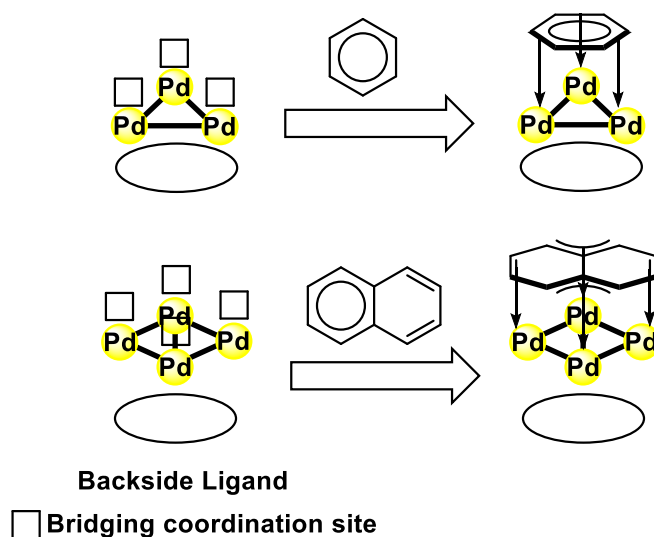


Figure 1. 適切な背面配位子を有するパラジウムクラスターがベンゼン及びナフタレンを捕捉する図

その結果、本研究では溶液中でも安定に存在するベンゼン-パラジウム三核クラスターを開発した。パラジウムクラスターに対するアレーン類及びシクロペンタジエニドの配位様式及び配位挙動を明らかにした。以下に各章の概要と研究成果を示す。

第1章では、遷移金属クラスターの構造とバルク金属表面との相関を示し、遷移金属二核及び三核中心に架橋配位したアレーンの配位様式と構造的特徴を述べた。アレーン-パラジウム単核及び二核錯体の代表的な合成方法と、所属研究室がこれまでに取り組んできたア

レーン-パラジウム錯体の合成手法について概観した。最も単純なアレーンであるベンゼンがパラジウム三核クラスターに架橋配位するかこれまで明らかにされておらず、これを明らかにすることは、触媒反応の鍵化合物として考えられているアレーン-パラジウム錯体の結合形成を理解する上で重要な知見になりうる。これらの背景を踏まえて、ベンゼン-パラジウム三核クラスターの開発を本研究の主要な目的とした。

第2章では、溶液中でも安定に存在するベンゼン-パラジウム三核クラスター **3-CH₃CN** を合成し、ベンゼンがパラジウム三核金属中心に μ_3 架橋配位した構造を初めて明らかにした。パラジウム三核クラスターの μ_3 -ベンゼン配位子は加熱条件で置換ベンゼンとの配位交換反応が進行することを見出した (Figure 2)。

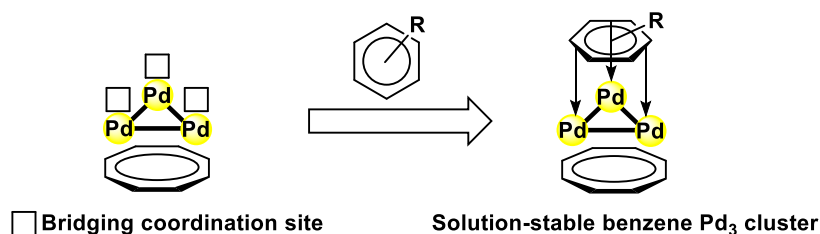
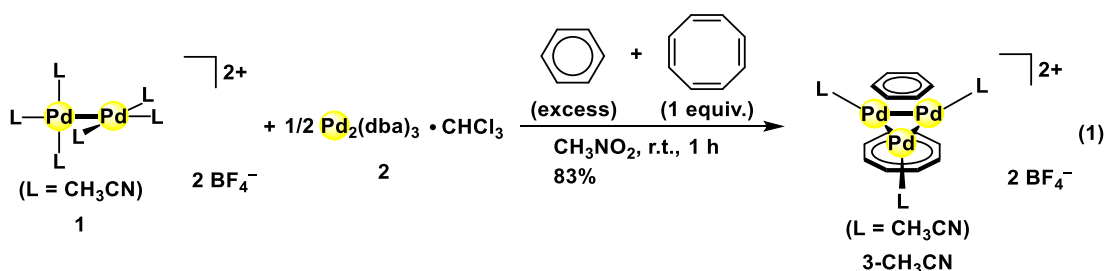
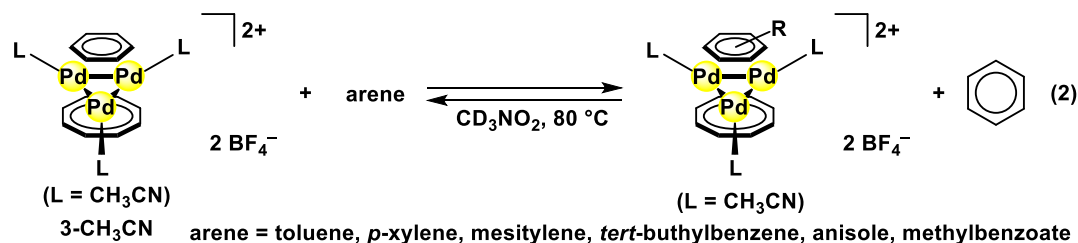


Figure 2. 第2章で得られたパラジウム三核クラスターのベンゼン捕捉能に関する研究成果

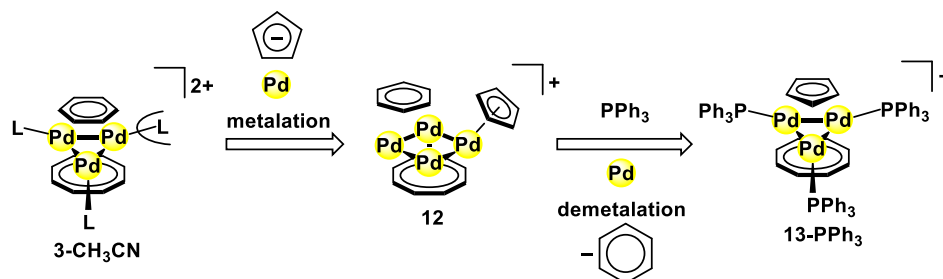
錯体 **3-CH₃CN** はベンゼンとシクロオクタテトラエン(COT)存在下で[Pd₂(CH₃CN)₆][BF₄]₂ (1)と Pd₂(dba)₃ (2)を反応させることにより、収率よく合成できることを見出した (式 1)。錯体 **3-CH₃CN** の熱力学的安定性はパラジウム三核中心の背面配位子である 8 電子供与配位子である COT の寄与を受けていることを理論計算によって明らかにした。



錯体 **3-CH₃CN** の μ_3 -ベンゼン配位子は常温下でピリジンあるいは PPh₃ などによって交換されないが、加熱条件下で置換ベンゼンと交換反応を起こすことを見出した (式 2)。パラジウム三核クラスターへのベンゼンの μ_3 架橋配位は他の置換ベンゼンと比べて熱力学的に有利であり、アレーン-パラジウム三核クラスターの熱力学的安定性にアレーンの立体的因子が強く影響を与えることが明らかとなった。

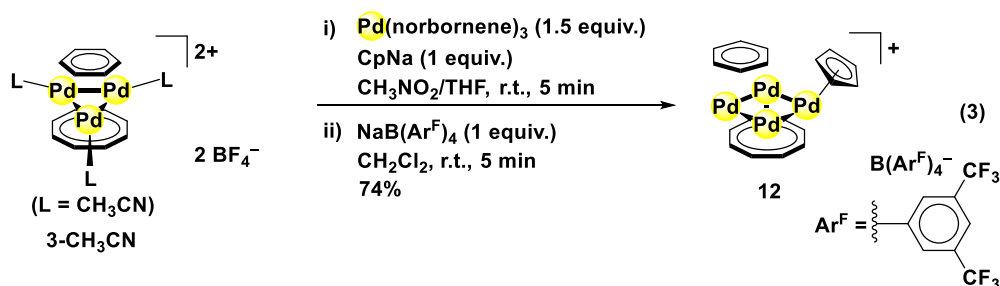


第3章では、ベンゼン-パラジウム三核クラスターの μ_3 -ベンゼン配位子とシクロペンタジエニド(Cp⁻)の配位子交換反応が、0価Pd原子の付加及び脱離を伴って進行することを明らかにした (Scheme 1)。

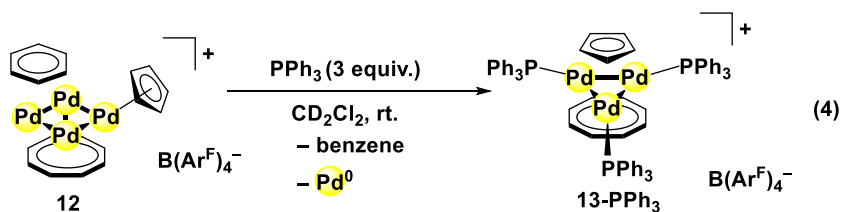


Scheme 1. 第3章で得られた錯体 **3-CH₃CN** と Cp⁻の配位子交換反応に関する研究成果

ベンゼン-COT パラジウム三核錯体 **3-CH₃CN** とシクロペンタジエニドとともに反応させると、パラジウム三核中心の増核反応が進行し、Cp-ベンゼン-COT パラジウム四核錯体 **12** ([Pd₄(η^5 -Cp)(μ_3 -benzene)(μ_4 -COT)][B(Ar^F)₄] (Ar^F = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl))が生成することを明らかにした(式 3)。錯体 **12** の Cp 配位子は増核金属種に η^5 の形式で末端配位している。



錯体 **12** に PPh₃ を反応させると減核反応が進行し、Cp-COT パラジウム三核錯体 ([Pd₃(μ_3 -Cp)(μ_3 -COT)(PPh₃)₃][B(Ar^F)₄] (**13-PPh₃**))が生成することを見出した。 η^5 -Cp 配位子の架橋配位座への転位に伴い、 μ_3 -ベンゼン配位子と0価パラジウム種が脱離している (式 4)。



第4章では、COTを背面配位子として有するパラジウム三核クラスターが三核アレンオフィルとしての性質を示すことを見出した。ビニルアレンがパラジウム中心に π 配位する際にはオレフィン部位で配位結合することが知られているが、パラジウム三核クラスターに対しては、アリール部位で架橋配位することを明らかにした。ビニルアレン-パラジウム三核クラスターは活性な0価パラジウム錯体によって増核反応を起こし、パラジウム四核クラスターが生成することを見出した(Figure 3)。

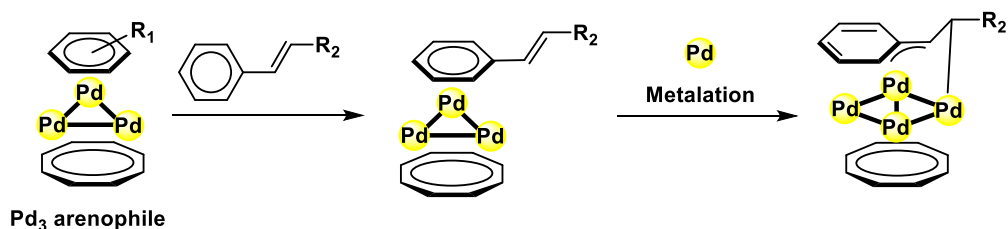


Figure 3. 第4章で得られたビニルアレン-パラジウム三核及び四核クラスターに関する研究成果

第5章では、本研究の成果をまとめた。