

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)	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 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	石川 裕騎	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	村橋 哲郎	
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本博士論文は溶液中において安定に存在するアレーン-パラジウムクラスターを合成し、パラジウムクラスターに対するアレーン類の配位様式及び配位挙動を解明する研究の成果をまとめたものである。

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ける鍵化合物であると考えられており、アレーン類のパラジウム金属中心への配位様式及び配位挙動を解明することは重要である。しかし、アレーン-パラジウム錯体のアレーン配位子は置換活性であり、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に報告されていなかった。その主な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及び四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、溶液中で安定に存在するアレーン-パラジウム錯体が形成することを見出し、その構造及び性質の解明に取り組んだ。

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ている。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ている。最も単純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ことはこれまでに明らかにされておらず、これらを明らかにすることは触媒反応の重要な中間体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。ベンゼン-パラジウム三核クラスターを合成する意義を示し、本研究における主要な目的とした。

第2章では、パラジウム三核クラスターを支持する背面配位子としてシクロオクタテトラエン(COT)を用いることにより、溶液中でも安定に存在する $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-benzene})(\mu_3\text{-COT})(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BF}_4]_2$ が生成することを見出した。ベンゼン-パラジウム三核クラスターは μ_3 -ベンゼン配位子を比較的強固に捕捉しており、溶液中にホスフィン配位子のような σ ドナー性配位子が存在した場合でも、エカトリアル位のアセトニトリル配位子の交換反応を起こすのみである。一方、ベンゼン-パラジウム三核クラスターは加熱条件下で μ_3 -ベンゼン配位子と置換ベンゼン間の交換反応を起こすことを見出した。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安定であり、アレーンの立体的因子がアレーン-パラジウム三核クラスターの熱力学的安定性に強く影響を与えていることが明らかとなった。さらに、ベンゼン-パラジウム三核クラスターとナフタレンとを反応させた場合、増核反応が進行し、ナフタレン-パラジウム四核クラスターが生成することを見出した。

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。ベンゼン-パラジウム三核クラスターと CpNa を0価Pd錯体とともに反応させると、0価Pd原子がパラジウム三核中心に付加し、 $[\text{Pd}_4(\mu_3\text{-benzene})(\mu_4\text{-COT})(\eta^5\text{-Cp})][\text{B}(\text{Ar}^f)_4]$ ($\text{Ar}^f = 3,5$ -ビス(トリフルオロメチル)フェニル)が生成することを見出した。 Cp -ベンゼン-COTパラジウム四核クラスターと PPh_3 を反応させると、0価Pd種とベンゼンが脱離し、 $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cp})(\mu_3\text{-COT})(\text{PPh}_3)_3][\text{B}(\text{Ar}^f)_4]$ が生成することを明らかにした。また、 Cp -ベンゼン-COTパラジウム四核クラスターは PPh_4^+ イオンの酸化的付加反応によって中性錯体 $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ を放出することも明らかにした。

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ーノフィルとしての性質を示すことを見出した。ビニルアレーンがパラジウム中心に π 配位する際には、アリール部位に優先してオレフィン部位で配位結合することが知られているが、パラジウム三核中心に対しては、アリール部位が優先して架橋配位することを明らかにした。ビニルアレーン類として *trans*-スチルベンあるいは桂皮酸メチルを用いてパラジウム三核クラスターが生成することを示した。これらのビニルアレーン-パラジウム三核クラスターは活性な0価Pd錯体を加えること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。ビニルアレーン配位子はアリール部位とオレフィン部位を用いて η^1 : η^3 : η^2 : η^2 の π -ベンジル- σ 形式でパラジウム四核金属中心に μ_4 架橋配位することを明らかにした。

第5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).

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 (Engineering)
学生氏名 : Student's Name	石川 裕騎		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	村橋 哲郎	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is study on syntheses, structures and reactivity of solution-stable arene-Pd clusters. Arene-Pd complexes has been thought as key intermediates in Pd-catalyzed transformation of aromatic substrates, however, solution-stable arene-Pd complexes have not been reported due to substitutionally labile nature of an arene ligand on Pd centers. In this thesis, the first solution-stable benzene-Pd₃ cluster was synthesized by modulation of arene binding ability to Pd₃ cluster sites by the backside-ligand effect. The structure and reactivity of arene-Pd₃ clusters were also studied.

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

In chapter 2, it was shown that a backside cyclooctatetraene (COT) ligand in a Pd₃ cluster enhanced the benzene binding ability at μ_3 -bridging coordination sites, leading formation of the first solution-stable benzene-Pd₃ clusters, [Pd₃(μ_3 -C₆H₆)(μ_3 -C₈H₈)(CH₃CN)₃][BF₄]₂ (**3-CH₃CN**). The μ_3 -benzene ligand in **3-CH₃CN** remained intact even in the presence of excess amount of σ -donor ligand such as pyridine and phosphine ligand whereas the exchange of the μ_3 -benzene ligand in **3-CH₃CN** with free arene occurred at elevated temperature. In the case of reaction of **3-CH₃CN** with naphthalene, a Pd₄ cluster was formed by metalation of the Pd₃ cluster through μ_4 -coordination.

In chapter 3, it was revealed that the exchange of the μ_3 -benzene ligand in **3-CH₃CN** with Cp⁻ occurred through association and dissociation of an additional Pd⁰ atom. Association of an additional metal atom to the Pd₃ core in **3-CH₃CN** may widen the equatorial coordination sites and facilitate substrate binding.

In chapter 4, it was shown that a Pd₃ cluster bearing a backside COT ligand behaved as Pd₃ arenophile. The Pd₃ clusters bound an aryl moiety in vinyl arenes through μ_3 -coordination, while a Pd₃ core did not bind the olefin moiety of vinyl arenes. The uncoordinated olefin moieties showed accepting ability of an additional Pd⁰ atom. Thus, reaction of vinyl arene-Pd₃ complexes with a Pd⁰ complex afforded vinyl arene-Pd₄ complexes, where vinyl arene ligands coordinated to Pd₄ centers through μ_4 -coordination.

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).

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).