

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	カルボニル配位子の導入による三核ルテニウムクラスターの反応性の制御および炭素三員環を有する三核ルテニウムクラスターの合成と光反応
Title(English)	
著者(和文)	高橋勇太
Author(English)	Yuta Takahashi
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10953号, 授与年月日:2018年9月20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10953号, Conferred date:2018/9/20, 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 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	高橋 勇太		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	高尾 俊郎	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (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複数の金属中心が基質に対して共同的に作用することで、単核錯体とは異なる反応様式で基質の活性化を行うことができると考えられる。遷移金属クラスターの研究ではカルボニルクラスターが広く用いられているが、カルボニルクラスターはフラグメンテーションにより生じる単核種として反応することも多い。遷移金属クラスターの特徴である複数の金属中心による共同効果を最大限に発揮するためには、反応の際のフラグメンテーションを防ぐ必要がある。

単核種へのフラグメンテーションが起きにくい遷移金属クラスターの例として、ポリヒドリドクラスターが報告されている。ポリヒドリドクラスターでは金属中心の電子密度が高く保たれることも確認されており、アルカンの C-H 結合の切断も達成されているが、基質との間に複数の強固な M-C 結合が形成されるため、基質の脱離の際には大きなエネルギーが必要であるという点が課題となっている。

本研究では、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** の 2 つのヒドリド配位子が電子求引性のカルボニル配位子で置換された、三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体 **2** に注目した。錯体 **2** は錯体 **1** と同様 44 電子錯体であり、ヒドリド配位子のサイト交換が観察される点も共通しているが、金属中心の電子密度の低下により反応性が変化することを期待した。錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、カルボニル配位子が与える影響を評価することを目指した。また、錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応の過程で得られた、面配位した炭素三員環を有する三核錯体、トリスカルベン錯体にも注目し、炭素三員環の開裂による新たな反応性を見出すことも目的とした。

第 1 章では、これまでに行われてきたカルボニルクラスターやポリヒドリドクラスターの研究について概観し、ポリヒドリドクラスターの特徴と課題についてまとめた。また、これまでに観察されているトリスカルベン錯体の反応についても記述した。

第 2 章では、錯体 **2** の合成法の再検討を行い、スケールアップに適した合成法について考察した。一酸化炭素、アルデヒド、メタノール、二酸化炭素を用いた錯体 **2** の合成法を比較し、酸素とメタノールとの反応をワンポットで行う方法が効率的であることを示した。金属中心の電子密度が低下したことで酸化的付加が遅くなり、重水素を用いた錯体 **2** の重水素化が遅くなることも示した。

第 3 章では、錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、カルボニル配位子が与えた影響を評価した。錯体 **2** と非環状ジエンとの反応では脱離成分は存在せず、配位飽和な $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}s\text{-cis}$ -ジエン錯体が得られた。錯体 **1** と非環状ジエンとの反応では速やかに脱水素が進行するため、カルボ

ニル配位子が導入されたことにより脱水素が抑制されることがわかった。脱水素が抑制される理由としては、ヒドリド配位子間の距離が長くなったことでヒドリド配位子間の相互作用が弱くなったこと、金属中心の形式酸化数および配位数が減少したことが考えられる。

錯体 **2** とフェニルアセチレンとの反応で得られる垂直配位型アルキン錯体は、室温で水素と反応し、アルキン部位の脱離が観察された。カルボニル配位子を持たない場合、水素との反応によるアルキン部位の脱離は室温では進行しないため、カルボニル配位子が導入されたことでアルキン部位の脱離が容易になることが示された。

カルボニル配位子はポリヒドリドクラスターの反応性に大きな影響を与え、ベンズニトリルの水素化では反応経路が変化することもわかった。本論文で示したこれらの特徴は、新たなクラスター触媒を設計する上で重要な指針となることが期待される。

第 4 章では、トリスカルベン錯体の光反応を検討した。カルボニル配位子を有する中性錯体 **3-C₄** と一酸化炭素との光反応では、生成物の構造から光照射によって炭素三員環が開裂し、活性な 2 種類の間体が生成することが示唆された。また、メチリジン配位子を有するモノカチオン性錯体 **5-C₄** と一酸化炭素との反応でも同様の結果が得られた。錯体 **3-C₄**, **5-C₄** は光照射によってそれぞれベンゼン、アンモニアと反応し、炭素三員環由来のジルテナアシル部位とのカップリングが観察された。これらの結果は、トリスカルベン錯体の光反応が小分子の活性化に対して有効であることを示している。

トリスカルベン錯体の合成に関する知見を得るため、錯体 **3-C₄** の別途合成法の開発を行った。モノカチオン性ブテニリデン錯体の加熱により炭素三員環が形成され、固体塩基を用いて脱プロトン化を行うことで目的の錯体 **3-C₄** が得られた。本合成法を用いることで、様々な置換基を有する炭素三員環を錯体上で形成できると考えられる。炭素三員環に様々な置換基を有するトリスカルベン錯体を合成することで、トリスカルベン錯体の光反応に関するさらなる知見を得ることも可能になると期待される。

第 5 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 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) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	高橋 勇太		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	高尾 俊郎	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Owing to electron rich metal centers, triruthenium pentahydrido complex $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ (**1**) can activate various substrates. However, elimination of substrate becomes difficult due to electron rich metal centers. The synthesis of μ -carbonyl trihydrido complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})$ (**2**) was reported previously. It is expected that elimination of substrate becomes easier for the introduction of an electron-withdrawing carbonyl group. In this thesis, reactivity of complex **2** with unsaturated hydrocarbons was examined in order to reveal the influence of the carbonyl group.

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

In chapter 2, large-scale synthesis of complex **2** was described. The reaction of μ_3 -oxo complex $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-O})$ (**7**) with methanol was suitable for large-scale synthesis of complex **2**. The yield of complex **2** was raised in "one-pot" synthesis, starting from complex **1**.

In chapter 3, the reactivity of complex **2** with unsaturated hydrocarbons and the influence of introduced carbonyl group were described. In contrast to complex **1**, reductive elimination of H_2 from the Ru_3 core of complex **2** was suppressed and diene adduct was obtained in a reversible manner. The reduced oxidation state as a consequence of introduction of the carbonyl group instead of two hydrides would be responsible for the suppression of H_2 elimination. Complex **2** reacted with phenylacetylene to yield $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-alkyne}$ complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH})(\mu\text{-H})$ (**18-C₂Ph**). The carbonyl group enabled the alkyne moiety of complex **18-C₂Ph** to dissociate at room temperature under H_2 atmosphere.

In chapter 4, photo-reactivity of triruthenium complex having a $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ ring was described. It was suggested that unusual reactivity of the $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ ring toward small inert molecules derived from C-C bond cleavage of the $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ ring due to photo-irradiation.

In chapter 5, 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).