

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	拡張 -共役系ポリエン及びポリエニルを架橋配位子とする一次元Pd鎖及びPd-Pt混合鎖クラスターに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	山下実都喜
Author(English)	Mitsuki Yamashita
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11157号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村橋 哲郎,田中 健,川口 博之,高尾 俊郎,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11157号, Conferred date:2019/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	山下 実都喜		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	村橋 哲郎	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本博士論文は、拡張 π -共役ポリエンを架橋配位子とする一次元金属鎖クラスターに注目して金属鎖クラスターの構築手法を開発する研究及び金属鎖に対する架橋配位子として鎖状 π -共役ポリエンを開発する研究の成果をまとめたものである。

金属クラスターは触媒や材料などに用いられる重要な化合物群の一つである。金属クラスターの性質は、その金属クラスターを構成する大きさ、金属核数、組成などによって大きく変化する。そのため、金属クラスターを精密に合成することは重要である。二次元及び三次元構造を有する金属クラスターに比べて、一次元金属鎖クラスターは、最もシンプルな金属クラスター構造を有しており、金属クラスターの精密合成を行う上で、適したモデル化合物である。本研究では、拡張 π -共役系配位子が架橋配位した一次元金属鎖クラスターに注目し、金属の核数や組成を制御する精密合成手法を開発し、得られた金属鎖クラスターの性質に関して研究を行った。

第1章では、これまでに報告されている一次元金属鎖クラスターについて述べた。既存の分子性一次元金属鎖クラスターは、主に適切な間隔で窒素やリンなどの σ -配位性の原子が配列した多座架橋配位子を用いて構築される。金属鎖クラスターの合成法や性質について述べると共に、異種金属鎖を構築する方法も述べた。一方で、所属研究室では、金属鎖に対する架橋配位子として拡張 π -共役ポリエンを用いて金属鎖クラスターを構築してきたことについて述べた。

第2章では、拡張 π -共役ポリエンを架橋配位子とした長鎖金属鎖クラスターに対する減核反応及び増核反応を開発し、これらの反応を用いることで、金属鎖の核数制御と異種金属鎖の構築を達成した。すなわち、10核鎖クラスター $[\text{Pd}_{10}(\beta\text{-carotene})_2][\text{BARF}_4]_2$ (**1**) からの減核反応によって5核鎖クラスター $[\text{Pd}_5(\beta\text{-carotene})_2][\text{BARF}_4]_2$ (**2**) と7核鎖クラスター $[\text{Pd}_7(\beta\text{-carotene})_2][\text{BARF}_4]_2$ (**3**) を合成することが可能であることを明らかにした。さらに、5核鎖クラスター**2**に対してパラジウム原子を再び導入可能であることも明らかにした。加えて、5核鎖クラスター**2**に対して0価白金原子を組み込むことによってPd-Pt混合8核鎖クラスター $[\text{Pd}_5\text{Pt}_3(\beta\text{-carotene})_2][\text{BARF}_4]_2$ (**5**) が構築できることを明らかにした。本章では拡張 π -共役ポリエンを架橋配位子とした一次元金属鎖クラスターにおいて複数個の金属種に対する減核反応と増核反応が起こることを明らかにし、金属鎖の核数制御と異種金属鎖の構築が可能であることを示した。

第3章では、拡張 π -共役ポリエンを架橋配位子とする金属欠損型の一次元金属鎖クラスターにおいて、光照射によって配位子が金属鎖上をスライドする構造異性化反応が進行することを明らかにした。例えば、2つのカロテン配位子が重なり型の7核鎖クラスター**3**に対して可視光を照射することで異性化が進行し、配位子が非重なり型の7核鎖クラスター**3'**が得られた。これらの結果により金属欠損型金属鎖クラスターが光や熱に応答して構造を変化させることを明らかにし、 π -共役系配位子が架橋配位した一次元金属鎖クラスターに対して外部刺激に応答した機能を付与できる可能性を示した。さらに、1,8-diphenyl-1,3,5,7-octatetraeneを架橋配位子とした金属欠損型パラジウム2核錯体は、配位子の相対配置の違いによって2つの構造異性体が得られるが、この異性体比が熱と光によって可逆に変化することも明らかにした。

第4章では、鎖状 π -共役ポリエンが架橋配位した金属鎖クラスターが合成可能であることを明らかにした。これまでに鎖状 π -共役ポリエンが3核以上の金属中心に架橋配位したクラスターの報告例はなかったが、今回、鎖状共役ポリエンが金属鎖クラスターを安定化させる架橋配位子として有効に働くことを初めて明らかにした。2つの β -カロテン配位子が架橋配位した10核鎖クラスター**1**に対する2回の酸化-脱プロトン化によって、拡張 π -共役ポリエンであるカロテン配位子が架橋配位した10核鎖クラスター $[\text{Pd}_{10}(\text{caroteny})_2][\text{BARF}_4]_4$ (**13**) が得られることを明らかにした。加えて、1,9-diphenyl-nonatetraenyl (DPNT) を架橋配位子としたパラジウム4核鎖クラスター $[\text{Pd}_4(\text{DPNT})_2][\text{BF}_4]_2$ (**15'**) も合成した。クラスター**15'**は、配位不飽和性を持つことから、基質の変換反応が可能であるか検討したところ、酸素を酸化剤としたアルコールの酸化反応を触媒することを明らかにした。この結果は、拡張 π -共役系配位子を架橋配位子としたPd鎖クラスターが触媒反応に利用できる可能性を示した結果である。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	山下 実都喜		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	村橋 哲郎	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis studied on synthesis, structure and reactivity of 1D Pd chain and Pd-Pt mixed metal chain clusters supported by extended π -conjugated polyene or polyenyl ligands. Metal clusters have been used in catalysis, materials science and so on. Study of controlling size, nuclearity and composition of metal clusters is developing. The 1D metal chain cluster have the simplest structures than the 2D and 3D metal clusters. Thus, 1D metal chain clusters become the suitable models to gain the knowledge of metal clusters.

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

Chapter 2 described that demetalation and metalation of 1D metal chain clusters bearing extended π -conjugated polyenes as bridging multidentate ligands. The demetallation of Pd₁₀ cluster [Pd₁₀(β -carotene)₂][BAr^F₄]₂ (**1**, Ar^F = 3,5-(CF₃)C₆H₃) proceeded in presence of CO gas, leading to the formation metal-deficient clusters [Pd₅(β -carotene)₂][BAr^F₄]₂ (**2**) and [Pd₇(β -carotene)₂][BAr^F₄]₂ (**3**), respectively. The Metal-refilling reaction of the Pd₅ cluster **2** proceeded smoothly by addition of Pd⁰. The bimetallic Pd-Pt cluster [Pd₅Pt₃(β -carotene)₂][BAr^F₄]₂ (**5**) was formed by treatment of metal-deficient cluster **2** with Pt⁰.

In chapter 3, it was revealed that the isomerization of metal-deficient 1D metal chain clusters supported by π -conjugated ligands occurred in the photo- or thermal-condition. The isomer ratios of metal-deficient Pd₂ complexes were changed reversibly by heating and light irradiation.

In chapter 4, it was shown that extended open-chain π -conjugated polyenides have ability to serve as multiply bridging ligands for 1D metal chain clusters. Oxidation and deprotonation of **1** gave the bis-polyenyl cluster [Pd₁₀(caroteny)₂][BAr^F₄]₂ (**13**). The tetraenyl-Pd₄ cluster [Pd₄(DPNT)₂][BF₄]₂ (**15'**, DPNT = 1,9-diphenylnonatetraenyl) has ability to catalyze aerobic oxidation of alcohols.

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).