

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	拡張 π -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)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要約

物質理工学院応用化学系応用化学コース 村橋研究室

山下 実都喜

論文題目「拡張 π -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」

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は核数や組成のみならず、その集合状態を考慮する必要があるが、一方で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とみなすことができる。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。以下に各章の概要と研究成果を示す。

第1章では、一次元金属鎖の構築方法を述べ、多座架橋配位子を用いて一次元金属鎖クラスターの精密合成が達成できることを示した。

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ことを述べた (Figure 1)。すなわち、10核鎖クラスター**1**からの減核反応によって5核鎖クラスター**2**と7核鎖クラスター**3**を反応条件によって作り分け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0価白金原子を組み込むことで、Pd-Pt 混合8核鎖クラスター**5**を構築できることを明らかにした。

今回、拡張 π -共役ポリエンを架橋配位子とした長鎖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。

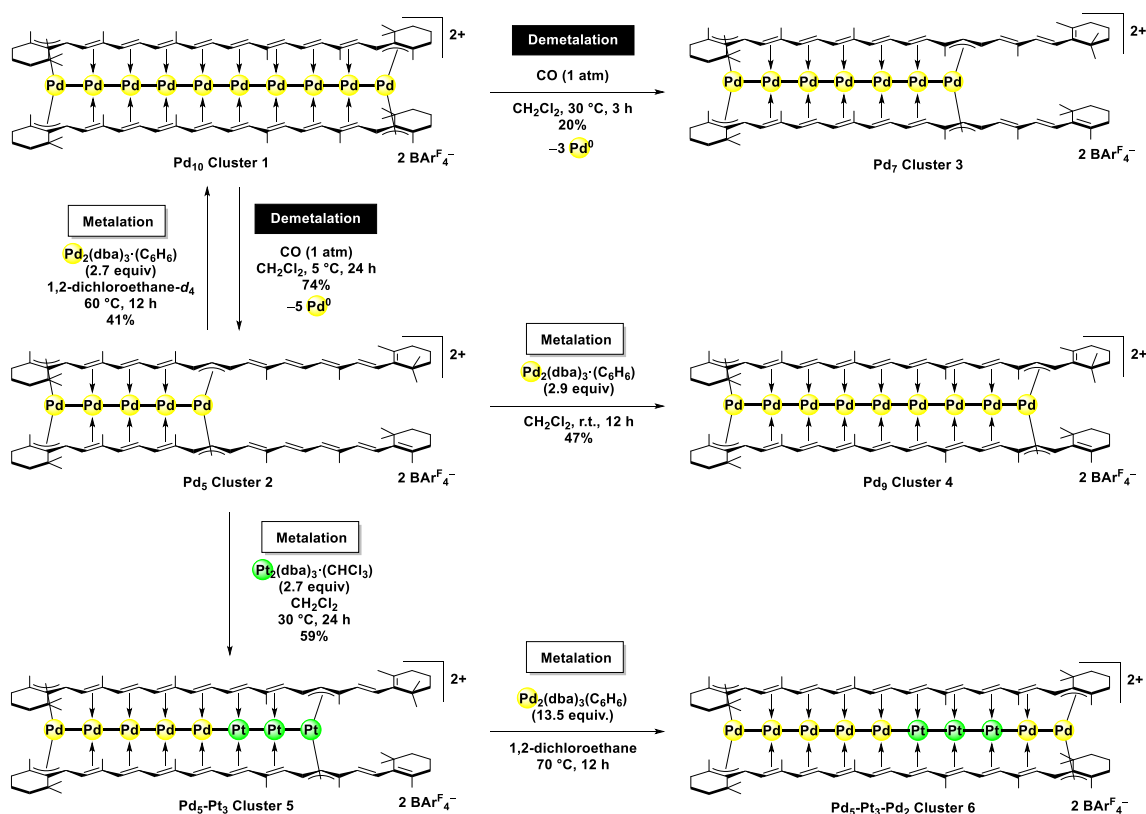


Figure 1. 減核反応及び増核反応を用いた金属クラスターの核数制御と異種金属鎖の構築

第3章では、拡張π-共役ポリエンを架橋配位子とした金属欠損型の金属鎖クラスターが光照射によってハプトトロピック転位を起こすことを明らかにした (Figure 2)。9核鎖クラスターについては、加熱条件でもハプトトロピック転位が起こることを明らかにし、熱異性化における遷移状態が異性化の鍵であることを提案した。

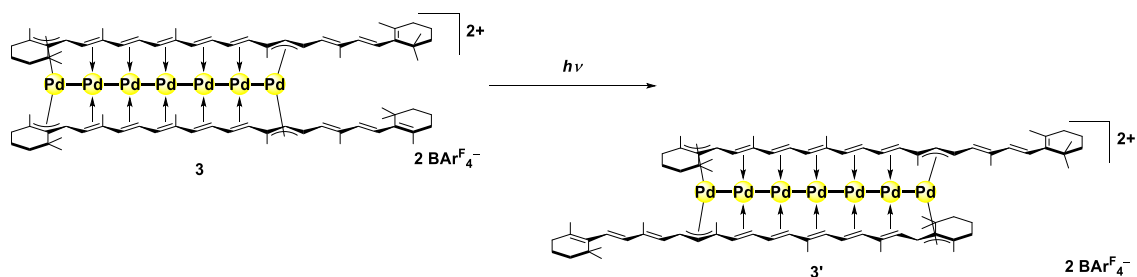


Figure 2. 7核鎖クラスター3の光誘起配位子スライド挙動

さらに、金属欠損型2核錯体 **10-Et** において光照射及び加熱によって形式的に配位子がスライドする向きを制御可能であることを明らかにした (Figure 3)。拡張π-共役ポリエンを架橋配位子とした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が

判った。 π -共役系配位子を持つ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。

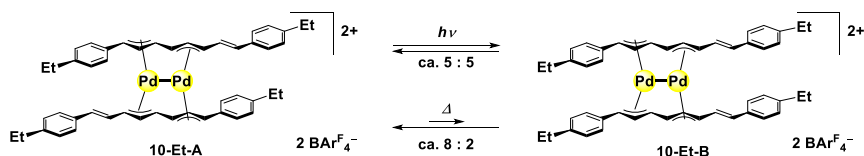


Figure 3. 2 核錯体 10-Et の光及び熱による異性体比の制御

第 4 章では、鎖状 π -共役ポリエニル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述べた。これまでに鎖状 π -共役ポリエニルが 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く、鎖状 π -共役ポリエニルが金属鎖に対して、どのように架橋配位するか興味を持たれている。今回、鎖状共役ポリエニル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。特にアニオン性ポリエニル配位子は、ポリエン配位子を架橋配位子として用いる場合と比較して、より高酸化状態の金属鎖を安定化させることが予想され、実際に、カロテニル配位子が比較的高い酸化状態の金属鎖を安定化にバインドすることを明らかにした (Figure 4)。

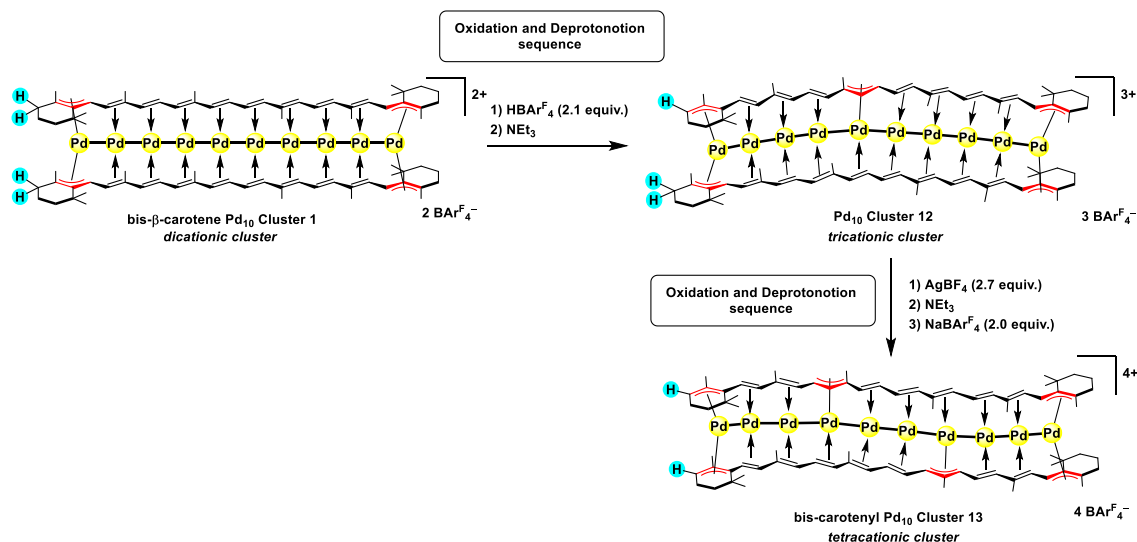


Figure 4. 酸化-配位子の脱プロトン化を利用したポリエニル金属鎖クラスターの合成

さらに、テトラエニルが架橋配位したパラジウム 4 核鎖クラスター $\mathbf{15'}$ を合成した (Figure 5)。この 4 核鎖クラスター $\mathbf{15'}$ は、テトラエニル配位子が 4 核金属鎖に対して $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3$ で配位することを明らかにした。拡張 π -共役ポリエニル $\text{R}-(\text{CH})_{2n+1}\text{-R}$ が $n-1$ 個 ($\mathbf{12}, \mathbf{13}$) と n

個 (**15'**) の金属鎖を安定化し、 η^3 形式の配位部位がそれぞれ 1 つの配位子上で 3 か所と 1 か所となることを明らかにした。

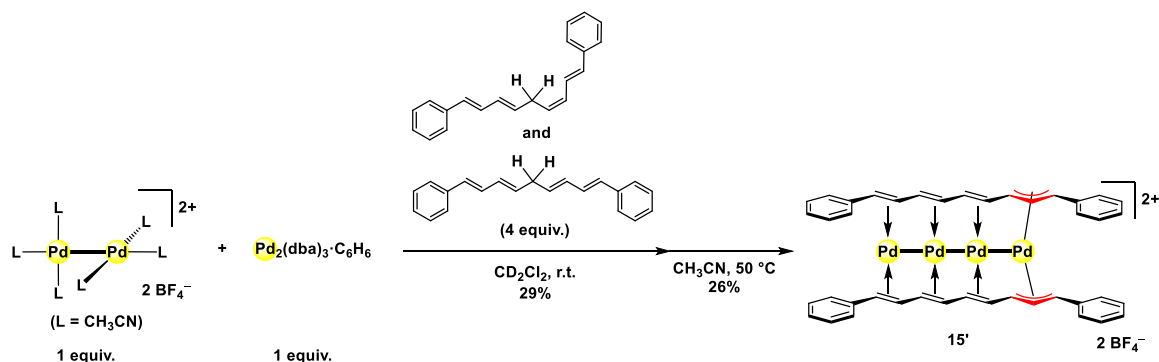


Figure 5. テトラエニルを架橋配位子としたパラジウム 4 核鎖クラスター**15'**の合成

また、この 4 核鎖クラスター**15'**は配位不飽和性を有しており、この性質を利用して酸素を酸化剤としたアルコールの酸化触媒反応も検討した (Figure 6)。その結果、分子性パラジウムクラスターが触媒活性をもつ可能性を示した。

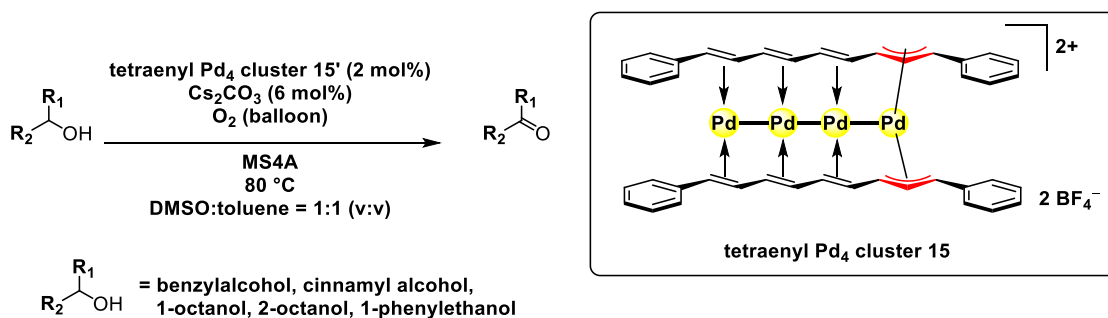


Figure 6. テトラエニル-パラジウム 4 核鎖クラスターを触媒としたアルコールの酸化反応

第 5 章では、本研究の成果をまとめた。