

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三重架橋スルフィド配位子に支持された三核ルテニウム錯体上での炭化水素配位子の変換反応
Title(English)	
著者(和文)	近森寛樹
Author(English)	Hiroki Chikamori
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11154号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,稲田 宗隆,村橋 哲郎,川口 博之,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11154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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of (工学)
学生氏名： Student's Name	近森 寛樹		指導教員 (主)： 高尾 俊郎 (准教授) Academic Supervisor(main)
			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、隣接する複数の金属中心による多点配位と金属-金属間での多電子移動により、単核錯体とは異なる様式での基質の活性化が可能となる。所属研究室では多核ルテニウムポリヒドリドクラスターとアルカンを始めとした炭化水素類との反応において、複数の金属中心が協働的に作用する様子を詳細に明らかにしてきた。三核ルテニウム錯体では、架橋配位子を導入することで金属の電子状態やヒドリド配位子の数に変化し、さらには反応場が制御されることで同じ基質に対しても異なる反応を示す。また、酸化やプロトン化によってクラスターの電子状態が変化することで、中性錯体では見られない炭化水素配位子の骨格変換反応や求核性試薬との反応が進行する。本研究では三重架橋スルフィド錯体の高い骨格安定性と高酸化状態での反応性に着目した。高酸化状態での炭化水素配位子の配位様式の変化を調査し、ベンザイン錯体を經由したフェノール生成反応の機構を明らかにすること、またフィッシャートロプシュ合成での炭素鎖生長反応機構の知見を得るべく、メチリジンあるいはメチレン配位子を有する錯体を用いて、三核反応場での C-C 結合形成反応を見出すことを目的とした。

第一章「序論」では、遷移金属クラスター化合物の多点配位能および多電子移動能がもたらす特異な反応性を示した。また、スルフィド配位子が架橋した三核ルテニウム錯体の反応性を述べ、高酸化状態で新たな反応性の発現が期待されること、また、反応面を制御し、Ru-Ru 結合の切断を伴う反応が進行しないことから金属表面反応のモデル化合物と見なせることを論じた。

第二章「三重架橋スルフィド配位子に支持されたカチオン性ルテニウム三核錯体上での炭化水素配位子の変換挙動」では、三重架橋スルフィド配位子を有するアルキリジン、アルキン、およびアセチリド錯体をプロトン化することでカチオン性錯体を合成し、中性錯体との構造および反応性の比較を行った。アルキリジン錯体では置換基によって生成物の配位様式が異なり、エチリジン配位子はプロトン化後も変化しないのに対し、フェネチリジン配位子はスチリル配位子へと変化した。いずれの錯体も水素化によってアルカンが脱離し、また加熱によって脱水素反応が進行してカチオン性アルキン錯体を与えた。これらの反応は中性錯体に比べて温和な条件で進行しており、高酸化状態になることで還元的な C-H 結合の形成や脱水素反応が促進されたことを示した。カチオン性アルキン錯体と酸素との反応では、形式的な脱水素反応が進行してカチオン性アセチリド錯体を与えた。カチオン性アセチリド錯体は、アセチリド配位子とヒドリド配位子間で可逆的に C-H 結合が形成/切断されることで、垂直配位型アルキン錯体と平衡であることを明らかにした。

第三章「三重架橋スルフィドベンザイン錯体を經由したフェノール生成反応」では、カチオン性ベンザイン錯体と水あるいは酸素との反応を經由したフェノールの生成反応を調査した。ベンザイン錯体の二電子酸化によって得られたジカチオン性錯体を水と反応させることでヒドロキソ錯体を得た。ヒドロキソ配位子上のプロトン塩基で引き抜くことで還元的に C-O 結合が形成されて cyclohexadienonediyl 錯体が生成し、水素化によってフェノキソ錯体の生成を経てフェノールが脱離することを見出した。

第四章「スルフィド配位子を有する架橋メチリジン錯体およびメチレン錯体の合成と炭素-炭素結合形成反応」では、F-T 合成における三核反応場での炭素鎖伸長反応の知見を得るべくメチリジン配位子あるいはメチレン配位子を有するスルフィド錯体を合成した。錯体 **1** とチオアニソールから合成されたメチリジン錯体は、メチリジン炭素とヒドリド配位子との還元的 C-H 結合形成を経たメチレン錯体との平衡が確認された。イソシアニドを作用させることで得られたイソシアニド-メチレン錯体の異性化や、メチリジン錯体と末端アルキンとの反応による C-C 結合形成反応を見出した。

第五章「総括」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 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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：	近森 寛樹	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	高尾 俊郎 (准教授)	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Transformations of various types of hydrocarbons on the triruthenium complexes supported by a μ_3 -sulfido ligand are described.

In chapter 1, the background and the purpose of this research are described.

In chapter 2, transformation of alkylidyne, alkyne, and acetylido ligands on the cationic sulfido complexes generated upon protonation of corresponding neutral complexes are described. Cationic nature facilitates reductive C–H bond formation and elimination of dihydrogen. A cationic acetylido complex equilibrates with a perpendicularly coordinated alkyne complex via reversible C–H bond formation between the α -carbon of the acetylido ligand and the hydrido ligand.

In chapter 3, the mechanism of transformation of a μ_3 -benzyne ligand into phenol is described. The dicationic benzyne complex, which was obtained by two-electron oxidation of the neutral μ_3 -benzyne complex, reacted with water to give a dicationic μ -hydroxo- μ_3 -benzyne complex. Upon the deprotonation of the hydroxo complex, reductive C–O bond formation occurred between the generated μ -oxo and the benzyne ligands to form a cyclohexadienonediyl complex. Phenol was extruded from the Ru_3 cluster upon the hydrogenation of the cyclohexadienonediyl complex via the formation of a μ_3 -phenoxo complex.

In chapter 4, synthesis and reactivity of a μ_3 -methylidyne complex are described. Treatment of the methylidyne complex with CO or *tert*-butyl isocyanide afforded a μ -methylene complex. Thermolysis of a μ -methylene- μ -isocyanide complex resulted in the coupling of the μ -methylene and the μ -isocyanide ligand to form an acetylido ligand followed by the elimination of amine. Reaction of the methylidyne complex with a terminal alkyne also resulted in the C–C bond formation via the formation of a methylene-alkenylidene complex.

In chapter 5, results of this research are summarized and experimental details are described in 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).