

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	高橋 勇太	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	高尾 俊郎	准教授	桑田 繁樹	准教授
	審査員	村橋 哲郎	教授		
		川口 博之	教授		
		岡本 昌樹	准教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、5章より構成されている。

第1章「序論」では、これまでに明らかにしたポリヒドリドクラスターの反応性の特徴について概括し、基質との間で形成された複数の強固な金属-炭素結合がポリヒドリドクラスターを触媒とした反応を設計する上での問題となる点を指摘している。さらに、高い結合切断能力を維持しつつ速やかな生成物の脱離を達成するために、クラスターの電子状態を緻密に制御する重要性について述べ、とくにクラスター反応場に選択的に1分子だけカルボニル配位子を導入する意義について述べている。加えて、多核励起種を利用した新たな基質の活性化の可能性とその意義について述べており、照射によって多核反応場上で構造変化を起こす炭素三員環を有するトリスカルベン錯体に注目し、これまでに明らかにされたトリスカルベン錯体の反応性を概括している。

第2章「三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の合成および性質」では、モノカルボニル錯体  $(Cp^*Ru)_3(\mu-CO)(\mu_3-H)(\mu-H)_2$  の合成法を再検討し、スケールアップに適した合成法を確立している。また、サイクリックボルタンメトリー測定およびDFT計算によって、カルボニル配位子を導入したことによる金属中心の電子密度の変化を評価し、さらに温度可変NMR測定によって三核反応場上でカルボニルおよびヒドリド配位子の動的挙動の機構を明らかにしている。また、重水素との間でのH/D交換反応が進行することを見出し、同じ44電子錯体であるペンタヒドリド錯体  $\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-H)_2$  と同様に、基質と会合的に反応しうることを明らかにしている。

第3章「三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体と不飽和炭化水素との反応」では、モノカルボニル錯体とオレフィン類、非環状ジエン類、アルキン類との反応をペンタヒドリド錯体の反応性と比較し、クラスター骨格にCO配位子を導入することで、1) クラスター上からの脱水素が抑制される、2) アルキン錯体とアルケニリデン錯体との間の平衡は大きくアルケニリデン側に片寄る、3) 炭化水素配位子の骨格変換に応じてCO配位子の配位様式が柔軟に変化すること、を明らかにしている。さらに、上記のCO配位子の効果を活かすことで、ニトリル水素化反応における1級アミン選択性を大幅に向上させることにも成功している。また、2分子のエチレンあるいはC<sub>3</sub>以上の末端オレフィンとの反応から、三重架橋CO配位子を有する中性トリスカルベン錯体が見出されることを見出し、電子密度が低下したRu<sub>3</sub>反応場上で炭素三員環の形成が促進されたことを明らかにしている。

第4章「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性」では、三重架橋CO配位子を有する中性トリスカルベン錯体および三重架橋メチリジン配位子を有するモノカチオン性トリスカルベン錯体の光反応性について検討し、可視光の照射によって三員環が開裂した多核励起種が発生することを明らかにしている。時間依存DFT計算からはd軌道から炭素三員環の反結合性軌道への電子遷移過程の存在が示唆されている。さらに、多核励起種がベンゼンのC-H結合やアンモニアのN-H結合を切断し、C<sub>3</sub>配位子にフェニル基やアミノ基が導入される分子変換反応を示すことを見出している。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的および工業的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、カルボニル配位子を一つ有する三核ルテニウム錯体の効率的な合成法の開発とともに、カルボニル配位子が反応性に及ぼす影響について調査した成果であり、金属中心の電子状態を制御することでニトリルの水素化反応の選択性を大きく向上させることにも成功している。さらにカルボニル錯体の研究の中で合成したトリスカルベン錯体の光反応特性に注目し、多核励起種を用いた分子変換反応という多金属反応場での新しいタイプの反応を見出すことに成功している。これらの成果は、ポリヒドリドクラスターを用いた触媒反応を開発する上での重要な手掛かりを提供するものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。