

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	芳香族炭化水素類を架橋配位子として有する多核パラジウムクラスターに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	須川毅
Author(English)	Tsuyoshi Sugawa
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11791号, 授与年月日:2022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11791号, Conferred date:2022/3/26, 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）：
Doctor of (工学)

Academic Degree Requested

学生氏名：

Student's Name

須川 毅

指導教員（主）：

Academic

村橋 哲郎

Supervisor(main)

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、芳香族炭化水素類を架橋配位子として有する多核パラジウムクラスターを合成し、その構造や多核遷移金属クラスターへの芳香族炭化水素類の架橋配位様式を系統的に明らかにする研究の成果をまとめたものである。

遷移金属クラスターの構造や配位子との結合相互作用は、遷移金属クラスター特有の反応性や性質と密接に関連していると考えられている。また、より多数の金属原子が集合した遷移金属ナノクラスターは新たなナノ分子材料やナノ分子触媒としての応用が期待されており近年注目を集めている。そのため、新たな遷移金属クラスターを合成し、その構造を解明することは重要である。しかし、金属-金属結合を有する多核遷移金属クラスターの核数や構造選択的な合成が困難であった。本研究では、遷移金属クラスターの面に **face-to-face** に配位する面架橋配位子に着目し、配位部位が近接しており、さらには 2 次元に整列しているという特徴を有しているアレーン類を面架橋配位子として選択した。その結果、アレーン配位子を 1 つ、2 つ、さらには多数含む多核パラジウムクラスターが形成されることを見出し、その構造およびアレーン配位子の架橋配位様式の解明に取り組んだ。

第 1 章では、多核遷移金属クラスターおよび遷移金属ナノクラスターの背景について述べている。そして遷移金属クラスターの架橋配位子に面キャップ型の架橋配位子を用いることで、金属-金属結合を有する多核遷移金属クラスターが合成上困難である課題を解決できる可能性があることを述べている。本研究においては、面キャップ型架橋配位子としてアレーン類に着目した。アレーン類を架橋配位子に有する多核遷移金属クラスターの代表的な合成方法と、所属研究室がこれまでに取り組んできたアレーン多核パラジウムクラスターの合成手法について概観している。その中で、アレーン類の遷移金属クラスターへの架橋配位能が低いことから、アレーン類を面架橋配位子に有する多核遷移金属クラスターの合成例は限られていることを示している。アレーン類を架橋配位子に有する多核遷移金属クラスターの配位構造は、これまで分子レベルではあまり理解できていない **sp²** 炭素平面と遷移金属クラスターとの間の **face-to-chain** 相互作用や、**face-to-face** 相互作用を理解するための重要な知見となりうる。これらの背景を踏まえて、アレーン類を架橋配位子に有する遷移金属クラスターを核数や構造選択的に合成し、その構造を解明することを本研究の主要な目的とした。

第 2 章では、多環式アレーンを架橋配位子に有する多核パラジウムクラスターの合成を行い、多環式アレーンと多核 **Pd** クラスターとの間の架橋配位様式について系統的な研究を行った。アセナフチレンを架橋配位子に有する 1 次元鎖状三核パラジウムクラスターを合成し、多環式アレーンと三核パラジウムクラスターとの間の **face-to-chain** 架橋配位相互作用を初めて明らかにした。また、**COT** を背面配位子に有する三核 **Pd** クラスターを用いることで、多環式アレーンの三核パラジウムクラスター上への導入に成功し、多環式アレーンと三核 **Pd** クラスターとの間の **face-to-face** 架橋配位相互作用を初めて明らかにした。多環式アレーンが三核パラジウムクラスターに対して、酸化的付加型の $\eta^3:\eta^2:\eta^3$ 様式と π 配位型の $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ 様式の 2 種類の架橋配位様式をとることを見出した。酸化的付加型の配位様式は **bi- π -**アリル構造をとっても、非配位部位に芳香環が残る多環式アレーンで観測された。多環式アレーンの多核遷移金属クラスターへの架橋配位様式と、多環式アレーンの縮環構造が密接に関連していることを見出した。

第 3 章では、アレーンを架橋配位子として有するパラジウムナノクラスターが形成されることを見出した。その分子構造は X 線結晶構造解析によって決定し、その特徴的なクラスター構造や配位子の配位様式を明らかにした。**CV** 測定を行い、アレーンパラジウムナノクラスターが多段階の酸化還元能を有することも明らかにした。

第 4 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 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
ス：
Department of, Graduate major in

応用化学
応用化学

系
コース

学生氏名：
Student's Name

須川 毅

申請学位（専攻分野）：
Doctor of （工学）

Academic Degree Requested

指導教員（主）：

Academic

村橋 哲郎

Supervisor(main)

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 and structure of multinuclear palladium clusters supported by arene ligands. The structure of transition metal clusters and their bonding interactions with ligands are considered to be closely related to the reactivities and properties of transition metal clusters. However, it has been difficult to control the structure and nuclearity of transition metal clusters. In this thesis, the precise syntheses of multinuclear palladium clusters using arenes as face-capping ligands were described.

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

In chapter 2, it was shown that polycyclic arenes are excellent bridging ligands of Pd₃ and Pd₄ clusters. A Pd₃ chain sheet cluster, Pd₃ sheet clusters and Pd₄ sheet clusters bearing polycyclic arene ligands were isolated. It has been proven that polycyclic arenes show bimodal coordination behavior at a Pd₃ cluster site; $\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3$ oxidative π -addition and $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ π -coordination. Also, it was revealed that polycyclic arenes which adopt bi- π -allyl canonical structures coordinate to a Pd₃ cluster through oxidative π -addition mode.

In chapter 3, the palladium nanoclusters supported by arene ligands were synthesized. The multielectron redox properties were indicated by the cyclic voltammetry analysis of the palladium nanoclusters having arene ligands.

In chapter 4, 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).