

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	嵩高いシクロペンタジエニル配位子を有する二核ポリヒドリド錯体の合成法の開発と飽和ヘテロ環状化合物の活性化
Title(English)	
著者(和文)	下川隆一
Author(English)	Ryuichi Shimogawa
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10454号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,村橋 哲郎,桑田 繁樹,川口 博之,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10454号, Conferred date:2017/3/26, 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

専攻： Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	下川 隆一		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 高尾 俊郎
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

遷移金属多核錯体は、基質に対して複数の金属中心で相互作用することで単核錯体とは異なる反応性を示す。これまでに、様々な支持配位子を有する多核ポリヒドリド錯体が合成されており、多金属中心を用いた基質の活性化が検討されてきた。なかでも 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) 配位子を有する二核ポリヒドリド錯体は、金属まわりの広い反応場と柔軟な幾何構造により、二核骨格への基質の取り込みや基質間でのカップリング反応などが効率的に進行することが明らかにされている。しかしながら、このように広い反応場を有する二核錯体は、高い反応性を有する反面、容易に二量化反応を起こし、不活性な四核錯体を生成することが問題であった。二核錯体を利用した反応を開発するためにも、厳しい条件でも二核骨格を安定に維持できるような反応場の開発が必要であった。

本論文では、シクロペンタジエニル系配位子を有する二核ポリヒドリド錯体の高い反応性と、嵩高い配位子による二核骨格の安定化に着目した。嵩高いシクロペンタジエニル配位子を二核錯体に導入することで、錯体間での反応が抑制されることを期待した。嵩高いシクロペンタジエニル配位子を二核ポリヒドリド錯体へ組み込む手法を確立し、その性質や反応性を明らかにすることで、二核反応場を利用した sp^3 性 C-H 結合の直截的変換反応の開発を目指した。

第 1 章「序論」ではシクロペンタジエニル配位子、多核錯体ポリヒドリド錯体、多核錯体における配位子の役割について概説した。多核錯体の反応場と安定性について述べ、嵩高いシクロペンタジエニル配位子を二核錯体上に組み込むことの意義について述べた。

第 2 章「Cp*配位子を有する 8 族、9 族ハライド錯体の合成」では、1,3,5-tri-*tert*-butylcyclopentadiene と 8,9 族塩化物を原料とした、8,9 族金属への 1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl (Cp*) 配位子の効率的な導入法について述べた。RuCl₃•3H₂O と 1,3,5-tri-*tert*-butylcyclopentadiene をエタノール中で反応させた後、酸素酸化反応を行うことで [Cp*⁺RuCl(μ-Cl)]₂ (**1c**) や [Cp*⁺RuCl₂]₂(μ-O) (**4c**) が得られることを見出した。Cp*配位子を有するルテニウムクロリド錯体の酸化還元反応について網羅的に調査し、様々な酸化数を有するクロリド錯体が酸素酸化反応およびアルコールを用いた還元反応により相互に変換できることを見出した。また、9 族金属塩化物 MCl₃•nH₂O (M = Ir, Rh) と 1,3,5-tri-*tert*-butylcyclopentadiene を 2-methyl-2-propanol 中で反応させることで、Cp*⁺IrCl₂ (**13**) や [Cp*⁺RhCl(μ-Cl)]₂ (**12c**) が簡便に得られることを見出し、嵩高い Cp*配位子を導入することで、ハライド錯体の安定構造が変化することを明らかにした。

第 3 章「Cp*配位子を有する多核ポリヒドリド錯体の合成」では、2 章で合成した Cp*配位子を有する 8,9 族クロリド錯体を多核ポリヒドリド錯体に導入する新規な合成法について述べた。β-水素脱離を鍵としたヒドリド置換反応によって、Cp*配位子を有する二核ルテニウムポリヒドリド錯

体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**2c**) が定量的に合成できることを明らかにした。また、ハライド錯体を利用したヘテロ二核骨格の選択的な構築と β -水素脱離を利用することで、8,9族金属フラグメントを有するヘテロ二核ポリヒドリド錯体の合成へと展開した。

第4章「 Cp^* 配位子を有する二核ポリヒドリド錯体の性質と反応性」では、 Cp^* 配位子の電子的及び立体的性質が二核骨格に及ぼす影響について調べた。嵩高い Cp^* 配位子を導入することで、 180°C という条件でも **2c** が二核構造を保つことを見出し、その結果、溶媒として用いたアルカンの sp^3 性の C-H 結合が切断されることを明らかにした。種々基質との熱反応から Cp^* 配位子の立体的要因が二核反応場に及ぼす影響について調べた。エチレンやアセトニトリルとの反応では、 Cp^* 配位子の嵩高さによって錯体上に取り込まれる基質の数が制限されることで、 Cp^* 配位子の場合と異なる反応生成物を与えることを明らかにした。フェニルホスフィン類やノルボルナジエンとの反応では、 Cp^* 配位子の嵩高さによってルテニウム中心からの基質の脱離が促進されることで、 Cp^* 配位子を有する錯体とは異なる反応性を示すことを見出した。

第5章「二核ルテニウムテトラヒドリド錯体と飽和ヘテロ環状化合物との反応」では、安定な二核骨格を利用した飽和ヘテロ環状化合物の C-H 結合の切断反応について述べた。 Cp^* 配位子を有する **2c** は選択的に飽和ヘテロ環状化合物と反応し、酸素や窒素原子の配位を足がかりとして α 位での sp^3 性 C-H 結合の切断反応が進行することを見出した。特に **2c** とアミン類との反応では、C-H 結合の切断反応のみならず、もう一分子の環状アミン類の取り込みを伴った C-C 結合形成反応が観測された。本反応は、二核錯体上での二段階の C-H 結合の切断によるイミドイル錯体の生成と、外部基質の取り込みを伴った C-H 結合の切断、C-C 結合の形成によって進行していることを明らかにした。

第6章「二核ルテニウム錯体を用いた環状アミン類の触媒的脱水素酸化反応」では、飽和環状アミンと水との触媒的脱水素カップリング反応について述べた。**2c** の存在下、ピロリジンと水を反応させることで 2-ピロリジノンが触媒的に生成することを見出し、その反応機構について明らかにした。

第7章で「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 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

専攻 : Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	下川 隆一		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	高尾 俊郎	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Multinuclear polyhydride clusters often exhibit unique reactivity arising from the ability to arrest substrates by the cooperation of neighboring metal centers. Among multinuclear compounds, dinuclear polyhydride complexes having substituted cyclopentadienyls as a supporting ligand have shown many attractive reactions that involves cooperative interactions of the two metal centers. Despite of its unique reactivity, thermal and photochemical stabilities of dinuclear complexes has been a problem in reactions that requires harsh conditions. In this thesis, synthesis, properties and reactions of dinuclear polyhydride clusters stabilized by sterically demanding cyclopentadienyl ligands are described.

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

In chapter 2, synthesis, characterization, and reactions of halide complexes with sterically demanding 1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl (Cp^{\ddagger}) ligands are described.

In chapter 3, synthesis, characterization, and reactions of dinuclear polyhydride complexes with sterically demanding Cp^{\ddagger} ligands are described.

In chapter 4, electronic and steric effects of the Cp^{\ddagger} ligand introduced to the dinuclear complexes are described. Thermo- and photoreactions of dinuclear complexes having Cp^{\ddagger} ligands proceeded in a significantly different manner from those having pentamethylcyclopentadienyl ligands owing to the steric demand of the surrounding Cp^{\ddagger} groups.

In chapter 5, reactions of diruthenium tetrahydride complexes with saturated heterocyclic compounds are described. The sp^3 C-H bonds next to the heteroatom were effectively activated by the cooperative interactions of the neighboring metal centers.

In chapter 6, The dehydrogenative oxidation reaction of cyclic amines catalyzed by diruthenium tetrahydride complex are described. The reaction of cyclic amines and water in the presence of diruthenium catalyst afforded lactams accompanied by the evolution of hydrogen gas.

In chapter 7, 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).