T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	15族支持配位子を持つタングステン–ルテニウム二核錯体の合成と反応及び三核ルテニウム上での三重架橋シリリン錯体の合成
Title(English)	
著者(和文)	鶴田浩之
Author(English)	Hiroyuki Tsuruda
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11472号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:髙尾 俊郎,小坂田 耕太郎,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11472号, Conferred date:2020/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 系 応用化学 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	鶴田浩之	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	高尾俊郎
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

多核錯体は分子内に複数の金属原子を含んでいるため、隣接する金属中心が協同的に基質と相互作用することができる。また、複数の金属中心が基質との間で電子を授受することで、多電子が関与した反応が可能となる。このような多点配位・多電子移動といった性質によって、多核錯体は単核錯体とは異なる反応性を示すと期待されている。異種金属錯体では、金属間の分極によって多核反応場に異方性が生じるため、基質を活性化する際の配位点や配位の方向を制御できると考えられる。異なる金属が協同的に基質と相互作用するためには、異種金属錯体のそれぞれの金属中心と支持配位子の組み合わせが重要である。本研究では、タングステンとルテニウムに着目し、タングステンに 15 族支持配位子を導入した混合配位子型の W/Ru 二核錯体の合成を行い、その反応性を調査した。三核ルテニウムペンタヒドリド錯体は、3 つの金属中心が協同的に作用しながら基質を活性化すると考えられている。この三核反応場での協同効果を調査するため、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と小分子との反応についても検討した。

第一章「序論」では、多核錯体・異種金属錯体で期待される反応性について説明し、その例をいくつか紹介した。また、6 族金属とルテニウムからなる二核ヘキサヒドリド錯体の問題点について触れ、混合配位子型の異種金属錯体を研究することの意義と本研究の目的を述べた。

第二章 「タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応」では、3 つのホスフィンがタングステンに配位した単核のポリヒドリド錯体を前駆体とし、W/Ru 二核ペンタヒドリド錯体の合成を行った。Triphos 配位子を用いた場合では 3 つのリンが facial に、PMe_3 配位子を用いた場合ではリンが meridional に配位した二核錯体が得られた。ホスフィン配位子が異なることで末端ヒドリド配位子と架橋ヒドリド配位子の交換速度に違いがみられ、triphos 錯体 **4** では室温で 5H が交換する一方で、PMe_3 錯体 **11** では 80 °C でも架橋ヒドリド配位子と末端ヒドリド配位子の交換は観察されなかった。また、錯体 **4** は室温で容易に脱水素し、配位子上の C–H 結合が切断された錯体 **5** を与えたが、錯体 **11** は熱的に安定であり、120 °C でもヒドリド配位子は脱離しなかった。錯体 **11** と二酸化炭素との反応では、2 つの末端ヒドリド配位子に二酸化炭素が挿入したビスホルマート錯体 **16** を与えた。Cp* 配位子の代わりに Cn* を導入したカチオン性錯体 **18** と二酸化炭素との反応では、Ru 側の Lewis 酸性が向上し、挿入反応により生成するホルマートが架橋した錯体 **19** を与えた。

第三章「二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応」では、単核のタングステンイミド錯体 $W(N^tBu)_2(NH^tBu)_2$ と配位不飽和なルテニウム錯体 $[Cp^*RuCl]_4$ を反応させることで、2 つのイミド配位子で架橋された W/Ru 二核錯体 **21** を合成した。錯体 **21** の架橋イミド配位子はタングステンとより強く結合しており、hemilabile な性質を持つことが示唆された。錯体 **21** は配位不飽和であり、CO などの L 型配位子と反応し、2 電子ドナーがルテニウムに配位した錯体を与えた。また、タングステン上のクロロ配位子のトランスメタル化反応によって、W 上に様々な置換基を導入できることを明らかにした。メチル錯体 **26** と MeLi との反応では架橋イミド配位子の hemilabile な性質が観察された。この反応では、一つの架橋イミド配位子が末端位へと転移し、メチレン配位子が W と Ru 間に架橋した錯体 **33** が得られた。錯体 **21** と KC_8 との反応でも、1 つの架橋メチレン配位子が架橋位へと転移する様子が観察され、2 電子還元によって得られる低原子価種がベンゼンの C–H 結合を切断したフェニルヒドリド錯体 **37** が得られることを明らかにした。

第四章「三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成」では、三核ルテニウム反応場において基質が初期段階でどのように活性化されるか知見を得るため、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **38** と一級シランとの反応を行った。各種スペクトルデータ、結晶構造、DFT 計算を用いることで、嵩高い *tert*-ブチルシランを用いた場合では μ_3-η^2:η^2:η^2-シラン錯体 **39** を、フェニルシランや *n*-ブチルシランを用いた場合では μ_3-η^2:η^2-シリル錯体 **40, 41** を与えることを明らかにした。μ_3-シラン錯体や μ_3-シリル錯体はもう 1 分子のシランと反応することで、脱水素を伴いながら η^2-Si–H 結合が切断され、ビス (μ_3-シリリン) 錯体を与えた。このとき嵩高い $^tBuSiH_3$ の場合は、中間体構造として 1 つの Ru–Ru 結合が開裂したビス (μ-シリル) 錯体 **46** を与えた。一方で、$PhSiH_3$ や $^nBuSiH_3$ の場合は、1 つの Si–H 結合が金属に配位していない μ_3-シリレン-μ-シリレン錯体 **48** および錯体 **49** を与えた。三核上で 3 つの η^2-Si–H 結合を捕捉し、その段階的な切断反応を観測したのは本研究が初めての例である。このような反応は、固体表面など多核反応場における基質の取り込みに関して重要な知見だと考えられる。

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).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 系 応用化学 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	鶴田浩之	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	高尾俊郎
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Multiple interaction of neighbouring metal centers with substrate enables unique chemical transformations that are not observed for monometallic chemistry. In addition, the synergistic effect arising from the heteronuclear architecture would cause the multimetallic activation in a regio- and chemoselective manner. In this thesis, the synthesis and reactivity of heterometallic dinuclear complexes consisting of tungsten and ruthenium, and the synergistic effect of a triruthenium complex are described.

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

In chapter 2, the synthesis and reactivity of W/Ru polyhydride dinuclear complexes with phosphine ligand on tungsten are described. The supporting ligand strongly affects reactivity of dinuclear complexes. The W/Ru polyhydrido complex with a triphos ligand eliminates hydrides at room temperature, and the cleavage of a C–H bond at triphos ligand occurs. On the other hand, the polyhydrido complex with PMe_3 ligands is stable at 120 °C, and no C–H bond cleavage at PMe_3 were observed.

In chapter 3, the synthesis and reactivity of a W/Ru bis(μ-imido) dinuclear complex are described. Because the bis(μ-imido) complex has a 26e-configuration, it readily reacted with 2e-donor at the Ru center. Whereas, a substitution of chloro ligand occurred in the reaction of this complex at the W center. When the bis(μ-imido) complex reacted with MeLi or KC_8, a hemilability of a bridging imido ligand was observed.

In chapter 4, the synthesis of a μ_3-silylyne complex by the reaction between a triruthenium pentahydride complex and primary silanes is described. A μ_3-η^2:η^2:η^2-silane complex, which has three nonclassical 3c/2e bonds, was prepared by the reaction of a triruthenium pentahydride complex with *tert*-butyl silane. The μ_3-silane complex reacted with further *tert*-butyl silane to yield a bis(μ_3-silylyne) complex along with the scission of η^2-Si–H bonds, via an intermediate bis(μ_3-silyl) 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).