

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)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要約

物質理工学院応用化学系応用化学コース 村橋研究室

須川毅

論文題目「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」

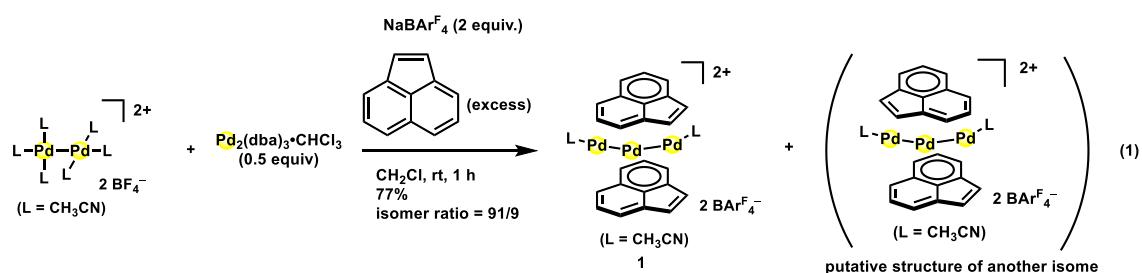
遷移金属クラスターの構造や配位子との結合相互作用は、遷移金属クラスター特有の反応性や性質に密接に関連していると考えられている。また、より多数の金属原子が集合した遷移金属ナノクラスターは新たなナノ分子材料やナノ分子触媒としての応用が期待されており近年注目を集めている。そのため、新たな遷移金属クラスターを合成し、その構造を解明することは重要である。しかし、これまで遷移金属クラスターの合成は、系中で配位飽和種を発生させる、自発的な増核反応によるものがほとんどであり、金属-金属結合を有する多核遷移金属クラスターの核数や構造選択的な合成が困難であった。本研究では、遷移金属クラスターの面に **face-to-face** に配位する”面架橋配位子”に着目した。特に、アレーン類は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もっており、面架橋配位子として適切であると考えた。

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に関して研究を行った。以下に、各章の概要と研究成果を示す。

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た。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た。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た。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、 sp^2 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 Pd 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用いることで多環式アレーンが三核 Pd クラスターを挟み込んだ、ビス多環式アレーン三核 Pd サンドイッチクラスター**1**を初めて合成し、多環式アレーンと三核 Pd 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(式1)。1次元鎖状の三核 Pd クラスターに対してアセナフチレンは π 配位型の $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ 形式で μ_3 架橋配位するとわかった。



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 Pd クラスター上への導入に成功した (Figure 1)。多環式アレーンとしてアントラセン、テトラセン、トリフェニレンおよびフルオランテンを用いて、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。これらの錯体の構造解析から多環式アレーンが酸化的付加型の $\eta^3:\eta^2:\eta^3$ 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。

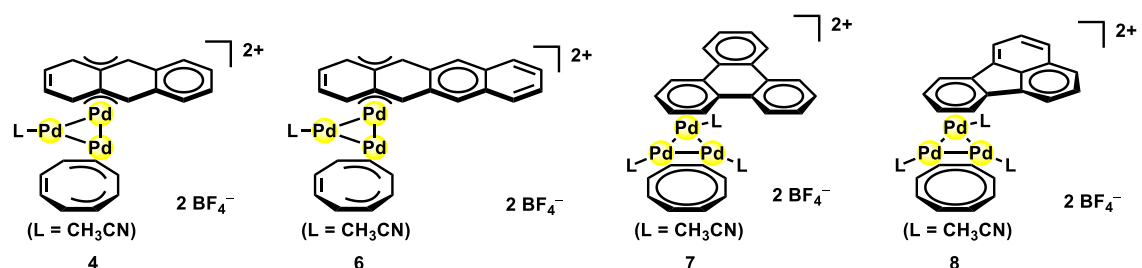


Figure 1. 多環式アレーン面架橋配位子を有する COT 混合型三核 Pd サンドイッチクラスターの構造

2種類の架橋配位様式が生じる要因の一つとして、多環式アレーンの縮環構造に着目し、考察した。bi- π -アリル構造が生じて、非配位部位に芳香環を残すことができる多環式アレーンは酸化的付加型配位様式をとり、非配位部位が芳香環ではなくなる多環式アレーンが π 配位型配位様式をとる傾向があることを明らかにした (Figure 2)。また、理論計算や、多

環式アレーン三核 Pd クラスタとベンゼンとの配位子交換を行い、酸化的付加型の配位様式をとる多環式アレーンがπ配位した多環式アレーンよりも、強固に三核 Pd クラスタに結合していることを明らかにした。

Oxidative π-Addition

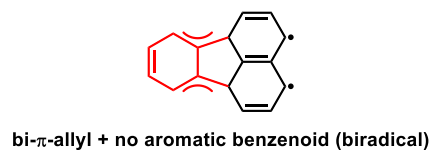
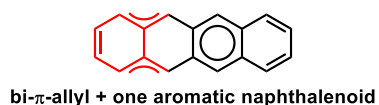
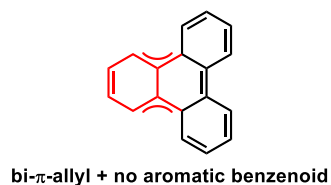
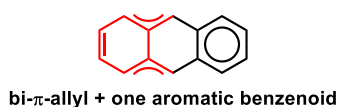


Figure 2. 三核 Pd クラスタに対して酸化的付加型に μ_3 -架橋配位した多環式アレーンのカノニカル構造 (赤線: 架橋配位部位)

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。このアレーンパラジウムナノクラスターについて、その構造や性質の解明を行った。

第 4 章では、本研究の成果をまとめた。