

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	トランスキレート型ビスピリジル配位子を用いる大環状分子とこれを含む超分子の合成と性質
Title(English)	
著者(和文)	鄭美笑
Author(English)	miso jung
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9530号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,竹内 大介,宍戸 厚,吉沢 道人,石谷 暖郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9530号, Conferred date:2014/3/26, 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

トランスキレート型のユニークな構造の支持配位子を有するパラジウム錯体を合成するとともに、これを前駆体に用いた大環状分子及びカテナンの生成と、得られた超分子化合物の物性と機能を述べたものであり、和文で書かれ、5章からなっている。

第1章「序論」では、超分子化学の分野と先行研究の成果とを概説し、特に本研究の主題であるカテナンについて合成方法を中心に研究背景を述べている。カテナン合成においては、大環状分子生成のための環化反応が重要である事、複数配位座を有する遷移金属をテンプレートとして用いることによって環化段階で高い効率が得られることを説明している。これに加えて、本研究で採用する1,2-ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン配位子の特徴とこれを有する金属錯体の構造についての関連研究を紹介している。本研究の主眼であるロタキサン合成の方針についてのこれまでの研究の方向性をまとめている。

第2章「ビス(ピリジルエチニル)ベンゼンのパラジウム錯体形成を鍵とする大環状分子化合物の合成」では、1,2-ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン部位を有し、両末端にビニル基を有する三種類の配位子の合成、さらにそれぞれの配位子をもつパラジウム錯体の分子内オレフィンメタセシス反応による、大環状構造配位子を有するパラジウム錯体形成を述べている。単結晶X線構造解析により生成物が大環状構造をもつことを明らかにし、関連化合物の各種スペクトルとの対比を行っている。得られた錯体は新たにキレート性二座配位子の添加により、配位子交換反応によって室温でパラジウムを遊離し、有機大環状分子を生成することを明らかにしている。

第3章「閉環オレフィンメタセシス反応を鍵とする超分子化合物の合成と機能」では、第2章で合成した1,2-ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン誘導体とカチオン性パラジウム化合物とが2:1のモル比で反応して、反応量論比に応じた錯体を生成することを述べている。この錯体の配位子として末端ビニル基を有する化合物を用いた場合には、ルテニウム錯体触媒を用いるオレフィンメタセシス反応により、パラジウムテンプレートを含んだカテナン前駆体錯体が生成することを明らかにしている。この錯体の単結晶X線構造解析によって、パラジウムへの配位結合とともに、配位子がもつ芳香環の集積が超分子構造の安定化に寄与していると提案している。各種機器分析の測定結果を総合して、金属との配位結合に基づくカテナン前駆体とカテナンとの動的構造の相違について考察している。

第4章「1,2-ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン部位を有するパラジウム及び白金錯体の合成」では、1,2-ビス(エチニルピリジル)ベンゼン配位子を有するパラジウムおよび白金錯体を合成し、その構造パラメーターや各種スペクトルを比較している。配位子の置換基によって配位結合パラメーターが変化し、これを置換基定数で整理できる事を示している。錯体の配位子交換反応の熱力学的パラメーターを総合的に評価し、用いた配位子の配位能力や金属の状態を系統的に評価している。

第5章「総括」では、本研究成果を総括するとともに、その超分子科学への貢献の今後の可能性を示し、この分野の研究における近未来の具体的な目標を明示している。

これをまとめると、本研究は1,2-{ビス(エチニルピリジル)ベンゼン}が平面四配位構造の遷移金属のトランス位を配位によって占める事、これを用いることにより大環状分子やカテナン合成が可能であることを明らかにし、パラジウムの遊離による有機カテナンの合成を確立するとともに、その構造に基づいたカテナン分子の機能について系統的な結果を得たものである。