

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	様々なカップリング反応を用いた新規光機能性多核錯体合成手法の開発
Title(English)	Development of synthetic methods for novel photofunctional multinuclear complexes using various C-C coupling reactions
著者(和文)	山崎康臣
Author(English)	Yasuomi Yamazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10073号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,岩澤 伸治,河野 正規,川口 博之,前田 和彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10073号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	山崎 康臣	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	石谷 治	教授	前田和彦	准教授
	審査員	岩澤伸治	教授		
		河野正規	教授		
川口博之		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Development of synthetic methods for novel photofunctional multinuclear complexes using various C-C coupling reactions”という題目で、種々のカップリング反応を用いた新しい多核錯体の合成手法の開発・改良の結果について詳細に記述している。論文は以下の6章から構成されている。

第1章“General Introduction”では、多様で有用な多核錯体の合成を目指すうえで従来の合成法が有する問題点を指摘し、その効果的な解決策を提案している。架橋配位子への逐次的な錯化反応を利用した従来法が有する、生成物及び出発物質の構造に関する重大な制約を指摘し、それに代わる新しい合成手法、すなわち金属錯体上に導入した官能基特有のカップリング反応を利用する「ビルディングブロック方式」の合成手法の有用性を述べている。

第2章“Synthesis of Multinuclear Complexes Using the Mizoroki-Heck reaction”では、溝呂木—ヘック反応を用いた多核錯体の合成と得られた錯体の物性に関して報告している。ビニル基もしくはプロモ基を有する様々な金属錯体どうしを溝呂木—ヘック反応によって連結することで、中央と両端に異なる錯体部位を有する新規のヘテロ3核錯体の合成に成功したことが述べられている。この錯体群は、従来法での選択的な合成が困難であるため、異なる錯体部位を多核錯体内に自在に配置できる新規合成法の有用性を明示している。得られた3核錯体の光物性も検討されており、広い可視領域における強い吸収と長い励起寿命によって色素増感太陽電池などの光吸収部として有用な機能が発現していることが述べられている。

第3章“Selective Synthesis of Various Photofunctional Multinuclear Complexes Using Combination of the Mizoroki-Heck Reaction and the Homo-coupling Reaction”では、2種類の反応条件下での溝呂木—ヘック反応と、新しく見出したホモカップリング反応を組み合わせることで、第2章よりもさらに複雑な構造を有する新規多核錯体の合成が可能になることを報告している。第2章で用いた溝呂木—ヘック反応の反応条件を詳細に検討することによって、目的化合物に応じて2つの異なる最適な反応条件を導き出すことに成功し、これらの条件を使い分けるとの重要性が明示されており、これらのヘック反応に加え、ホモカップリング反応を逐次的に用いれば、これまでにない多様な多核錯体の合成が可能になったことが明瞭に述べられている。

第4章“Photochemical and Electrochemical Hydrogenation of π Conjugated Bridging Ligands on Photofunctional Multinuclear Complexes”では、第2章、及び3章で得られた多核錯体における架橋部の不飽和炭素鎖の水素添加反応を光化学的に行った結果について述べている。この反応は、嵩高い複数の金属錯体に囲まれている多核錯体内の不飽和炭素鎖に対しても適用でき、その汎用性が明示されている。水素添加後の多核錯体は、水素添加前の錯体と比べて高い CO_2 還元光触媒活性及び反応選択性を示しており、カップリング反応によって得られた多核錯体の光触媒能を向上させる合成手法として有用であることが述べられている。3章の研究で見出した逐次的なヘック反応と、4章での光化学的な水素添加反応を組み合わせることで合成された Os-Re-Ru 新規ヘテロ3核錯体は CO_2 還元光触媒として機能することから、従来の合成法では合成することが困難な新規錯体光触媒sを本論文で開発した方法により合成できることを明確に示している。

第5章“Synthesis of Novel Multinuclear Complexes for Light-harvesting Systems Using the Coupling Reactions with Ring-shaped Multinuclear Re(I) Complexes as Building Blocks”では、従来法によって合成された多核錯体内に官能基を導入し、第3章で見出したカップリング反応を適用することで、多核錯体と他の金属錯体の連結を試みた結果について報告している。従来の光化学的な配位子交換反応に加え、 Me_3NO を用いた脱カルボニル反応を導入することにより、リング状 Re 多核錯体内に官能基を導入する手法を確立し、ヘック反応やホモカップリング反応を行うことでリング状 Re 多核錯体をユニットとして有する新規多核錯体の合成に成功したことが述べられている。従来法との組み合わせが可能になったことによって、新規合成法の汎用性の高さをさらに明確に示すことができている。得られた多核錯体は、リング錯体部位の高い光増感能に由来する優れた光捕集機能を示すことが述べられている。

第6章“Conclusions”では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義について述べている。以上要約すると、本論文では、溝呂木—ヘック反応とホモカップリング反応などのカップリング反応を、光機能性を有する金属錯体同士の連結へ適用する手法の確立に成功している。この手法は、単核錯体に限らず多核錯体であっても適用が可能で、様々な錯体を簡便に他の錯体と連結できる有用な手法であることが明らかにされている。また、反応条件の検討から最適な反応条件を見出し、これらの反応条件の組み合わせによって多くの新規多核錯体の合成に成功している。さらに光化学的な水素添加反応によって架橋部を飽和炭素鎖に変換する手法を開発し、合成した錯体の光触媒としての性能向上にも成功している。以上の成果は、光機能性多核錯体の多様性を大きく向上させるものであり、理化学上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(理学)論文として十分に価値があるものと認める。