

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	第10族遷移金属錯体の有機配位子移動反応を利用した環状分子および高分子の合成
Title(English)	
著者(和文)	吉越裕介
Author(English)	Yusuke Yoshigoe
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10217号, 授与年月日:2016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,穠田 宗隆,本倉 健,稲木 信介
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10217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	吉越 裕介	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	小坂田耕太郎	教授	審査員	稲木 信介	准教授
	審査員	穂田 宗隆	教授			
		竹内 大介	准教授			
		本倉 健	講師			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「第 10 族遷移金属錯体の有機配位子移動反応を利用した環状分子および高分子の合成」と題し、和文で書かれ、6 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究に関連する有機配位子移動反応、芳香族分子の親電子反応をはじめとする結合形成反応の開発の現状、合金及び芳香族大環状分子の合成と機能に関する最近の研究動向を明らかにし、本論文の研究背景を明確に示すとともに、これらに基づいて本研究の新規性、さらに意義と目的を述べている。

第 2 章「白金 (II) 錯体の有機配位子移動反応の速度論」では、2 つのアリール配位子をもった異なるジアリール白金 (II) (1, 5-シクロオクタジエン) (1-H₂, 1-F₂) の均化型の配位子交換が温和な加熱条件下、無触媒で進行することを見出し、非対称なアリール基をもつ 1-FH と原料錯体を含む平衡混合物を与えることを見出している。反応速度の検討結果と原料錯体と生成物との分子軌道計算結果を比較し、正逆両反応が負の活性化エントロピーを有すること、原料錯体の LUMO が電子受容性のシクロオクタジエン配位子と遷移金属に広がって、金属-炭素結合に広がった別の錯体の HOMO と容易に相互作用することから、会合的な遷移状態を経て、反応が協奏的に進行すると提案している。さらに、配位子による軌道相互作用の変化を比較することによって、シクロオクタジエン配位子が反応を大きく促進していることを明らかにしている。

第 3 章「トランスメタル化を用いたトレーガー塩基、ジエチルベンゼン、ジエチルピリジンを架橋配位子とする環状分子及び高分子の合成」では、構造ひずみを有するトレーガー塩基に基づく二座配位子を設計して、そのトランスメタル化によってトレーガー塩基配位子 2 個が二つの白金を橋かけた大環状二核錯体を合成している。さらに、トリフェニルホスフィン配位子を添加したところ、還元的脱離が分子内の双方の金属中心でおこり、環状のテトラミンを生成することを見出している。この環状アミン生成物はトレーガー塩基に由来する二つの芳香環が 64° をなし、既報の類似化合物に比べてはるかに大きな分子ひずみをもつことを明らかにしている。一方で、酸化的付加とトランスメタル化を組み合わせた段階的な反応によって、剛直なトレーガー塩基セグメントと柔軟で親水性に富むオリゴエチレングリコールセグメントを構成成分とする環状分子を生成すると述べている。これらの環状分子が小分子の包接能を示さない理由が、クラウンエーテル酸素が環の外側へ配向するコンフォメーションを有しているためであると結論付けている。さらに、二つの酸素置換基を有するトレーガー塩基が、0 価ニッケル錯体存在下で重縮合反応を行い、含窒素新規高分子を生成することを見出し、置換基の種類によって反応性が大きく異なると述べている。

第 4 章「フェロセンとアルデヒドの重縮合と生成するオリゴマーの構造」では、ルイス酸を反応剤とするフェロセンとアルキルアルデヒドとの重縮合反応をおこない、鎖状および環状オリゴ(アルキレン-フェロセレン)が生成することを見出している。特に、直鎖アルキルアルデヒド (1-オクチルアルデヒドなど) を用いた場合に、環状オリゴマーをより多く含む混合物を生成し、立体的な要因が反応に影響することを明らかにしている。一方で、各種ルイス酸触媒を用いる芳香族アルデヒドとフェロセンとの反応では、鎖状オリゴマーのみが生成することを見出し、質量分析と NMR よりこれらの構造を決定し、2 種類の末端が存在することを明らかにしている。GPC の測定結果より、これらの高分子の数平均分子量が数千であり、ルイス酸の強さと生成物の分子量との間に明確な相関がないと述べている。

第 5 章「ポリ(フェロセレンアルキニレン)の生成機構の解明」では、前章で見出した重合反応の詳細解明を検討している。重合反応中間体として想定される複数の化合物の中で、 α -ヒドロキシフェロセン、ジフェロセニルメタンを合成し、その縮合反応が円滑に進行することから、第 4 章の重合反応においても、これらの化合物が中間に生成していることを提案している。さらに、類似のフェノール樹脂合成反応の機構をあわせて、本縮合重合全体の反応機構を議論している。

第 6 章「総括」では、本研究の成果をまとめ、今後の展望を示している。

これを要するに、本論文は、パラジウム、白金の有機金属錯体の結合交換反応、結合形成反応を用いて、新しい錯体の合成、環状分子の合成を行って、その構造と性質を明らかにし、さらに官能基化フェロセンの縮合反応を用いて鎖状及び環状の重合体を合成して、その反応機構を明らかにしたものであり、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。