

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	芳香族架橋配位子を有するパラジウムクラスターの合成と構造に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	石川裕騎
Author(English)	Yuki Ishkawa
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10458号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村橋 哲郎,田中 健,高尾 俊郎,岡本 昌樹,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10458号, Conferred date:2017/3/26, 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

(博士課程)

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	石川 裕騎		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	村橋 哲郎	教授	審査員	桑田 繁樹	准教授
	審査員	田中 健	教授			
		岡本 昌樹	准教授			
高尾 俊郎		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「芳香族架橋配位子を有するパラジウムクラスターの合成と構造に関する研究」と題し、5章からなっている。

第1章「序論」では、芳香族化合物の金属クラスターへの架橋配位について学術的背景を述べている。ベンゼンおよびその誘導体が二核および三核金属クラスターに対して架橋配位することについて概説するとともに、その配位様式と構造的特徴を詳述している。さらに、パラジウムクラスターに対する芳香族化合物の架橋配位性を解明することについてその学術的意義を述べている。

第2章「アレーン-パラジウム三核クラスターの合成及び構造解明」では、ベンゼンが μ_3 -型で架橋配位したパラジウム三核クラスターの合成方法を確立し、その架橋配位構造を解明している。とくに、パラジウム三核クラスターの背面架橋配位子が、単に三核クラスターを構造的に安定化する役割だけにとどまらず、架橋配位座に対して電子的影響を強く及ぼすことを見出し、シクロオクタテトラエンを背面架橋配位子として用いた場合にパラジウム三核クラスターが特異的にアレーン類を安定に捕捉することを明らかにしている。また、三核パラジウムクラスターに架橋配位したベンゼン配位子は、加熱条件下で外部のアレーンと配位子交換反応を起こすことも明らかにしている。さらに、シクロオクタテトラエンをパラジウム四核クラスターの背面配位子として用いることによりナフタレン-パラジウム四核クラスターを合成する方法も確立し、その架橋配位構造を明らかにしている。

第3章「増核-減核反応によるパラジウム三核クラスターの μ_3 -ベンゼン配位子とシクロペンタジエニドの架橋配位子交換反応」では、ベンゼン-パラジウム三核クラスターがパラジウム0価種の存在下でシクロペンタジエニドと反応し、ベンゼン-シクロペンタジエニル-パラジウム四核クラスターに変換することを明らかにしている。とくに、シクロペンタジエニル配位子が結合したパラジウム単核種がベンゼン-パラジウム三核クラスターのエッジ部分に付加することを見出している。さらに、ホスフィン添加により、ベンゼン-シクロペンタジエニル-パラジウム四核クラスターがパラジウム0価種とベンゼンを放出し、シクロペンタジエニル-パラジウム三核クラスターに変換することも明らかにしている。また、ベンゼン-シクロペンタジエニル-パラジウム四核クラスターが、酸化的付加反応によりシクロペンタジエニル-パラジウム単核種を放出することも明らかにしている。

第4章「アリールオレフィンのパラジウム三核クラスターへの配位挙動及び増核反応」ではアリールオレフィン類が三核および四核パラジウムクラスターに配位する様式を解明している。アリールオレフィン類が、そのオレフィン部位に優先してアリール基を用いてパラジウム三核クラスターに架橋配位することを見出している。さらに、アリールオレフィン類がパラジウム四核クラスターに μ_4 -型で架橋配位することを明らかにしている。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的および工業的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、ベンゼンなどの芳香族化合物を有するパラジウム三核および四核クラスターの合成について検討した結果であり、さらに芳香族架橋配位子の交換反応について検討した結果である。とくに、パラジウムクラスターの背面配位子を適切に選択することにより、ベンゼン-パラジウム三核クラスターなど、従来合成が困難とされてきたパラジウムクラスターを合成して、それらの結合構造および配位子交換反応を解明することに成功している。これらの成果は、工学上および工業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。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。