

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	複数のプロトン応答部位を有するピンサー型錯体の構造修飾と二核化
Title(English)	
著者(和文)	戸田達朗
Author(English)	Tatsuro Toda
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10776号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:桑田 繁樹,田中 健,村橋 哲郎,伊藤 繁和,高尾 俊郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10776号, Conferred date:2018/3/26, 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	戸田 達朗	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	桑田 繁樹	准教授	高尾 俊郎	准教授
	審査員	田中 健	教授		
		村橋 哲郎	教授		
		伊藤 繁和	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「複数のプロトン応答部位を有するピンサー型錯体の構造修飾と二核化」と題し、プロトン応答部位を備えた meridional 三座型 (ピンサー型) 配位子の構造機能相関とその応用について論じたものであり、五章より構成されている。

第一章「序論」では、金属配位圏近傍に複数のプロトン応答部位を有する生体酵素や分子触媒について概説している。まず様々な構造や酸性度をもつプロトン応答部位が酵素や触媒の機能に及ぼす影響についてまとめている。次いで、このようなプロトン応答型錯体が可能とするプロトン共役電子移動過程の重要性と、その応用の一例として窒素分子の還元反応について論じ、ピンサー型配位子の構造修飾を通じて複数のプロトン/電子の移動を鍵とする分子変換に資する金属錯体を創出するという本研究の目的と意義を述べている。

第二章「プロテックな NHC 部位とピラゾール部位をあわせもつ非対称ピンサー型錯体および関連する錯体の合成と反応性」では、プロトン供与部位の構造や相対配置が非対称なピンサー型錯体に着目し、これらの構造的差異が錯体の性質に及ぼす影響を論じている。ピラゾールとプロテック NHC (N-ヘテロ環状カルベン) 部位を共に含むピンサー型ルテニウム錯体を設計し、脱プロトン化挙動や酸化還元電位、カルボニル錯体誘導体の CO 伸縮振動波数を関連錯体と比較することで、酸性度はピラゾールが強く、電子供与性は NHC が大きいことを明らかにしている。また、ピンサー配位子のキレート環を六員環へと拡大すると、金属-配位子協働作用による水素分子の不均等開裂が進行するを見出している。

第三章「電子供与性を有するビス (ピラゾール) 錯体の合成と性質」では、強い電子供与性を示すフェニル基や NHC、ピロリド基をピンサー配位子の中央部にもつルテニウム錯体および鉄錯体の合成と、それらの性質について述べている。フェニル基をもつピンサー型カルボニルルテニウム錯体の CO 伸縮振動波数は、中央部にピリジンをもつ錯体と比べて大幅に低波数シフトしており、フェニル基の導入によって錯体の π 電子逆供与能が顕著に向上していることを指摘している。一方、同じく電子供与性の NHC をもつ錯体では逆に、CO 伸縮振動波数の高波数シフトを観測している。結晶構造と理論計算による考察をもとに、本錯体ではピンサー配位子のねじれによってカルボニル配位子への逆供与が抑制されていると推定している。実際に、ピロリド基を含む平面性が高いピンサー型鉄錯体では、カルボニル配位子への逆供与が効率よく起こることを明らかにしている。これらの知見をもとに、錯体からの電子移動と相関が大きい π 逆供与能力向上のための要件として、ピンサー型配位子の電子供与性に加えて、金属と配位子の相対的な位置関係の精密制御が必要であると結論している。

第四章「ジホスフィン配位子を用いたビス (ピラゾール) 錯体の二核化」では、円滑な電子供与を可能とする複数の金属の周辺への、多くのプロトン応答部位の高効率な配列法として、ジホスフィン配位子によるプロトン応答型ピンサー錯体の連結について論じている。まず、置換活性な配位子をもつピンサー型ルテニウム錯体に 1,3-ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼンを加えることによって、二つのピンサー型錯体が二つのジホスフィン配位子によって架橋された二核錯体を構築している。構造が異なる種々のジホスフィンを用いた検討の結果、所望の構造構築にはホスフィン配位子の大きな配位傾角とともに、その骨格の剛直性が必要であることを示している。またこの錯体は常圧の窒素分子と速やかに反応し、二つの NH プロトンに隣接した架橋窒素配位子をもつ二核錯体を与えるを見出している。段階的な脱プロトン化によって導かれるジアニオン性の架橋窒素錯体の NN 伸縮振動は、既報のルテニウム二価窒素錯体よりも低波数に観測され、プロトン応答部位に囲まれた配位場において窒素分子への電子供与が効率よく起きていることを示している。また、この窒素錯体が二硫化炭素と反応して、複数の分子内水素結合による安定化を受けた二硫化炭素錯体を与えることを述べている。

第五章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、配位圏周辺に複数のプロトン応答部位をもつ金属錯体の構造とプロトン供与能、電子供与能の相関を明らかとするとともに、これを活用した複数の水素結合供与や電子供与によって窒素や二硫化炭素などの多重結合の伸長を実現したものであり、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。