

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	拡張 -共役系ポリエン及びポリエニルを架橋配位子とする一次元Pd鎖及びPd-Pt混合鎖クラスターに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	山下実都喜
Author(English)	Mitsuki Yamashita
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11157号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村橋 哲郎,田中 健,川口 博之,高尾 俊郎,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11157号, Conferred date:2019/3/26, 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	山下 実都喜		
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			
		川口 博之	教授			
		高尾 俊郎	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「拡張 π -共役系ポリエン及びポリエニルを架橋配位子とする一次元 Pd 鎖及び Pd-Pt 混合鎖クラスターに関する研究」と題し、5章からなっている。

第1章「序論」では、一次元金属鎖クラスターについて学術的背景を述べている。一次元金属鎖クラスターが多座架橋配位子により安定化されることを概説するとともに、多座架橋配位子を有する一次元金属鎖クラスターの構造的特徴を述べている。さらに、異種混合金属鎖クラスターに関わる研究背景及びその構造的特徴についても概観している。

第2章「減核反応及び増核反応による金属鎖の核数制御法及び異種混合金属鎖の構築手法の開発」では、拡張 π -共役系ポリエンを架橋配位子として有する長鎖一次元金属鎖クラスターの減核および増核手法を開発し、それらにより得られる一次元金属鎖クラスターの分子構造を解明している。カロテンを多座架橋配位子として用いてサンドイッチ型一次元パラジウム鎖クラスターを合成してその減核及び増核反応の開発をおこない、核数を十核から七核もしくは五核へ選択的に減じる反応を見出すとともに、生じた金属欠損型クラスターの分子構造を解明している。また、金属欠損型パラジウム鎖クラスターに対してパラジウム原子または白金原子が付加させて一次元金属鎖クラスターを増核する反応を見出している。さらに、減核反応と増核反応を組み合わせることで、パラジウム-白金異種混合金属鎖クラスターを配列選択的に合成できることを明らかにしている。

第3章「光及び熱による金属欠損型サンドイッチ金属鎖クラスターの動的挙動」では、金属欠損型のサンドイッチ型ポリエン一次元パラジウム鎖クラスターが、架橋ポリエン配位子のスライドを伴う異性化反応を起こすことについて解明している。特に、パラジウム七核鎖クラスター上に多座架橋配位したカロテン配位子が、光照射下で効率的にスライドすることを明らかにするとともに、配位子のスライドにより生じる異性体の分子構造を解明している。さらに、ビスカロテンパラジウム五核鎖クラスターや九核鎖クラスターの異性化挙動についても明らかにしている。

第4章「鎖状共役ポリエニル配位子を有する金属鎖クラスターの合成」では、鎖状共役ポリエニルが一次元金属鎖クラスターに対する多座架橋配位子として機能することを明らかにしている。カロテンを多座架橋配位子としてもつパラジウム十核鎖クラスターの酸化および C-H 脱プロトン化によりカロテニル配位子を有するパラジウム十核鎖クラスターを合成し、その分子構造を解明している。さらに、ジフェニルノナテトラエニルがパラジウム四核鎖に多座架橋配位することも明らかにし、その配位様式を同定した。また、共役テトラエニルを多座架橋配位子としてもつ四核パラジウム鎖クラスターがアルコールの酸素酸化反応を触媒することも明らかにしている。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的意義を明らかにしている。これを要するに本論文は、共役ポリエンや共役ポリエニルなどのオレフィン系 π -共役系不飽和炭化水素類を多座架橋配位子として用いて一次元金属鎖クラスターを合成する検討をおこなった結果であり、さらに、オレフィン系 π -共役系不飽和炭化水素類の多座架橋配位挙動を検討した結果である。特に、従来、選択的合成が困難とされていた異種混合型の長鎖一次元金属鎖クラスターを合成してその構造を解明することに成功している。さらに、拡張 π -共役ポリエニルが三核以上の多核金属クラスターに対する多座架橋配位子として機能することを実証することに成功している。これらの成果は、原子レベルで精密に構造制御された多核金属クラスターを開発する上での重要な知見を与えるものであり、工学上及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。