

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	芳香族炭化水素類を架橋配位子として有する多核パラジウムクラスターに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	須川毅
Author(English)	Tsuyoshi Sugawa
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11791号, 授与年月日:2022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11791号, Conferred date:2022/3/26, 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	須川 毅	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	村橋 哲郎	教授	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、「芳香族炭化水素類を架橋配位子として有する多核パラジウムクラスターに関する研究」と題し、4章からなっている。

第1章「序論」では、アレーンを配位子とする金属クラスターについて学術的背景を述べている。まず、金属クラスターに関わる研究背景について概観し、続いて、単環式及び多環式アレーン類が面架橋配位性をもつことについて概説するとともに、アレーン類を架橋配位子として有する金属クラスターの合成手法、及びそれらの構造的特徴を述べている。

第2章「多環式アレーンを架橋配位子として有する多核パラジウムクラスターの合成と多環式アレーンの架橋配位様式の解明」では、種々の多環式芳香族化合物を架橋配位子として有するパラジウムクラスターの合成と構造解明をおこない、多環式芳香族類がパラジウムクラスターに架橋型で配位するときの配位様式を解明している。アセナフチレンがサンドイッチ型一次元パラジウム鎖クラスターを与えることを明らかにし、その構造を NMR 及び単結晶 X 線構造解析により同定している。さらに、シクロオクタテトラエンを背面配位子としてもつパラジウム三核クラスターがアレノフィルとしてはたらく性質をもつを利用して、アセナフチレン、アントラセン、テトラセン、トリフェニレン、フルオランテン上にパラジウム三核種を導入したクラスターを合成するとともに、その構造を NMR 及び単結晶 X 線構造解析により解明している。これらの構造解明の結果に基づいて多環式芳香族化合物がパラジウムクラスターに対して中性 π -配位型および酸化的 π -付加型の配位様式をとることを明らかにし、多環式芳香族化合物の縮環構造が配位様式を決める主要な因子のひとつになることを提案している。

第3章「[2.2]パラシクロファン面架橋配位子に包囲されたパラジウムナノクラスターの創製」では、[2.2]パラシクロファンを面架橋性配位子として用いてアレーンを配位子とするパラジウムナノクラスターを合成し、その構造解明をおこなっている。[2.2]パラシクロファンがベンゼンよりも強い配位能をもつことに着目してナノクラスター合成を検討した結果、多数のアレーン配位子を有する十三核及び十七核ナノクラスターを合成することに成功している。得られたパラジウムナノクラスターの構造を単結晶 X 線構造解析により解明し、最密充填型十三核ナノクラスターの周囲を四重架橋型で面架橋配位した6つの[2.2]パラシクロファン配位子と3つの架橋クロリド配位子が包囲したナノクラスター構造が形成されることを明らかにするとともに、非最密充填型十七核ナノクラスターの周囲を三重架橋型で面架橋配位した8つの[2.2]パラシクロファン配位子と2つの架橋クロリド配位子が包囲した構造についても解明している。さらに、これらのパラジウムナノクラスターが多電子酸化還元挙動を示すことを明らかにした他、ナノクラスターに配位した[2.2]パラシクロファン配位子が配位子交換活性をもつことも見出している。

第4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、単環式及び多環式芳香族化合物を多座架橋配位子として用いてパラジウムクラスターの合成と構造解明の検討をおこなった結果であり、さらに、芳香族化合物の多座架橋配位挙動を検討した結果である。多環式芳香族化合物の縮環構造が架橋配位性に及ぼす影響を解明することに成功している。特に、アレーン配位子を面架橋性配位子として用いることによりポリアレーンナノ金属クラスターが生成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。