The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Synthesis and Structure Control of One-Dimensional Palladium Clusters Supported by Conjugated Polyene Ligands
Author(s)	辰巳, 泰基
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48705
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【22】

氏　　名	辰　巳　泰　基（たつみ　やすき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１９９１　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科応用化学専攻
学　位　論　文　名	Studies on Synthesis and Structure Control of One-Dimensional Palladium Clusters Supported by Conjugated Polyene Ligands （共役ポリエン類を配位子とする１次元パラジウムクラスターの合成と構造制御に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　生越　専介 （副査） 教　授　馬場　章夫　　教　授　三浦　雅博　　教　授　茶谷　直人 教　授　井上　佳久　　教　授　明石　　満　　教　授　神戸　宣明 教　授　芝田　育也　　教　授　真嶋　哲朗　　教　授　安蘇　芳雄

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、種々のπ共役ポリエンを配位子として用いた１次元パラジウムクラスターの合成を通して、パラジウム鎖のサイズ、形状並びに酸化状態を制御する方法について述べたものである。本論文は、緒言と本論三章および総括で構成されている。

第一章では、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンを配位子とする３つのサンドイッチ型錯体の合成を通して、パラジウム二核鎖から四核鎖までの成長を１原子の単位で段階的に制御する手法について述べた。パラジウム鎖の成長は、二核錯体に加えるゼロ価パラジウムの当量を調節すると逐次的に起こることを見出した。またパラジウム鎖の成長に伴い、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン配位子がパラジウム鎖へのπ配位様式を柔軟に変化することを見出した。

第二章では、直鎖ポリエン中にフェニレンを導入した 1,2-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼンや 1,4-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼンなどを配位子として用い、弓形や V 字型に折れ曲がったパラジウム鎖を構築する手法について述べた。X 線構造解析から、パラジウム鎖の折れ曲がりはポリエン中に導入したフェニレン部分で起こり、その折れ曲がり角が配位子のπ共役骨格内にみられる折れ曲がり角を反映することを明らかにした。これらの結果を総合し、π共役炭素骨格を鋳型として金属集積構造を構築するという、金属クラスター化合物の合成に関する新しい概念を提唱した。

第三章では、1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエンを配位子とするジカチオン性パラジウム四核錯体の２電子還元反応により、中性パラジウム四核錯体へと可逆的に変換する手法を見出した。中性パラジウム四核錯体中には、先例のないゼロ価パラジウムの鎖が存在し、テトラエン配位子はジカチオン性錯体中のものとは異なる上下非対称型のサンドイッチ型配位によりゼロ価パラジウム四核鎖を保持していることを明らかにした。また量子化学計算の結果から、中性錯体ではテトラエン配位子が逆供与により電子を受け取ることでゼロ価パラジウム鎖を安定化させていることを明らかにした。これらの結果から、共役ポリエンが正電荷のみでなく負電荷も保持して金属鎖を安定化する優れた配位子となることを明らかにした。

総括では、上記の結果をまとめるとともに、本研究の意義について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、種々のπ共役ポリエンを配位子として用いた１次元パラジウムクラスターの合成を通して、パラジウム鎖のサイズ、形状並びに酸化状態を制御することを目的とした研究の成果についてまとめたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

1. 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンを配位子とする３つのサンドイッチ型錯体の合成を通して、パラジウム二核鎖から四核鎖までの成長を１原子の単位で段階的に制御する手法について述べている。パラジウム鎖の成長は、二核錯体に加えるゼロ価パラジウムの当量を調節すると逐次的に起こることを見出している。また、パラジウム鎖の成長に伴い、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン配位子がパラジウム鎖へのπ配位様式を柔軟に変化することを明らかにしている。
2. 直鎖ポリエン中にフェニレンを導入した1,2-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼンや1,4-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼンなどを配位子として用い、弓形やＶ字型に折れ曲がったパラジウム鎖を構築する手法について述べている。パラジウム鎖の折れ曲がりはポリエン中に導入したフェニレン部分で起こり、その折れ曲がり角が配位子のπ共役骨格内にみられる折れ曲がり角を反映することを明らかにしている。これらの結果を総合し、π共役炭素骨格を鋳型として金属集積構造を構築するという、金属クラスター化合物の合成に関する新しい概念を提唱している。
3. 1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエンを配位子とするジカチオン性パラジウム四核錯体の２電子還元反応により、中性パラジウム四核錯体へ可逆的に変換する手法を見出している。中性パラジウム四核錯体中には、先例のないゼロ価パラジウム間の結合が存在することを明らかにしている。また量子化学計算に基づく考察から、中性錯体ではテトラエン配位子が逆供与により電子を受け取ることでゼロ価パラジウム鎖を安定化させていることを明らかにしている。これらの結果から、共役ポリエンが正電荷のみでなく負電荷も保持して金属鎖を安定化する優れた配位子となることを見出している。

以上のように、本論文は１次元金属クラスターの精密合成に関して新たな指針を与えると共に、複数の金属原子とπ共役不飽和炭化水素との相互作用に関して分子レベルでの理解を助ける重要な知見を提示しており、無機・有機金属化学の基礎・応用の両研究分野の発展に寄与する意義深いものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。