



Studies on synthesis, structure, and reaction of palladium complexes coordinated by bidentate N[21], N[22]-bridged porphyrins

高尾, 優子

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-09-19

(Date of Publication)

2009-06-18

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2711

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002711>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 2 9 9 】

氏 名・（本 籍） 高尾 優子 （大阪府）

博士の専攻分野の名称 博士（理学）

学 位 記 番 号 博ろ第66号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学位授与の 日 付 平成15年9月19日

【 学位論文題目 】

Studies on Synthesis, Structure, and Reaction of
Palladium Complexes Coordinated by Bidentate
N21, N22-Bridged Porphyrins
(2座配位性ポルフィリンパラジウム錯体の合成、構造、
反応に関する研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 瀬恒 潤一郎

教 授 上池 眞一

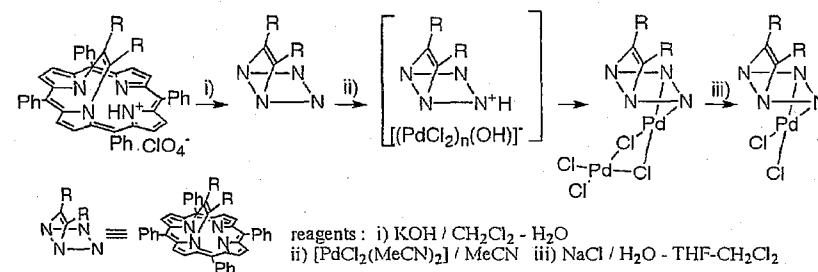
教 授 竹内 寛

助教授 三宅 秀芳

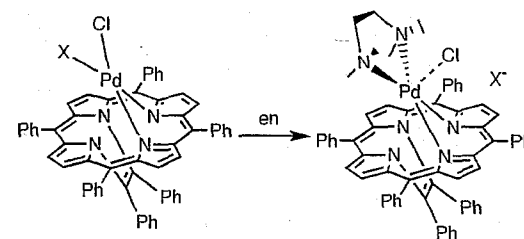
遷移金属を含む有機金属化学や触媒化学の発展は、数多くの遷移金属錯体の合成、構造と物性や機能との関係の解明、それらの生成機構、安定性や反応性に関する配位化学の分野における基礎的な研究を土台として行われてきた。中でもパラジウムは有機合成化学に大いに貢献してきたが、特に反応特異性や選択性を指向して、パラジウム触媒による均一反応が進歩的に発展し、その反応中間体の触媒機構を解明するために、更に種々のパラジウム錯体の分子設計が行われ、その構造や挙動について研究なされている。均一反応触媒にはリン系配位子が初期に利用されたが、近年、配位結合性が強く、またその結合性に多彩な影響を及ぼすとされている窒素系配位子が着目され、特に芳香族系の窒素配位子は配位化学的にも興味深いと考えられる。芳香族系窒素原子を含み、生体関連物質として精密な機能に関与している配位子の一つにポルフィリン化合物があげられるが、通常のポルフィリンは4座配位性であるため、そのパラジウム錯体は反応活性に乏しく、これまでその応用研究は限られている。そこで本研究では、新規なポルフィリンパラジウム錯体の可能性を見い出すことを目的として、 N^{21}, N^{22} -エテノ架橋ポルフィリンを配位子としたパラジウム錯体を合成し、種々の反応に対して応用研究を行った。

本論文は6章と結論からなっており、第1章ではこの研究の背景について述べた。

第2章では、エテノ架橋ポルフィリンとパラジウムの安定な錯形成、並びにその構造について検討した。 N^{21}, N^{22} -エテノ架橋ポルフィリンは塩化パラジウムに配位して、まずパラジウム2核錯体を形成し、その後、配位子交換によって単核錯体が得られた。2核錯体のX線構造解析により、エテノ架橋基はポルフィリン環を歪ませ、2つのピロール環は傾いてポルフィリン平面外で第1のパラジウムに配位していることがわかった。またこの錯体はジ- μ -クロロジパラジウム構造をしており、第2のパラジウム配位平面は、第1の平面に対し、ポルフィリン環に近づく方向に折れ曲がった形で安定に単離された。得られた錯体は、 N -アルキル基の脱離も脱メタル化もおこらず、メタノ架橋基を持つポルフィリンパラジウム錯体と構造的な比較検討を行うことで、錯体の安定性に対する架橋基の立体的な影響を明らかにした。

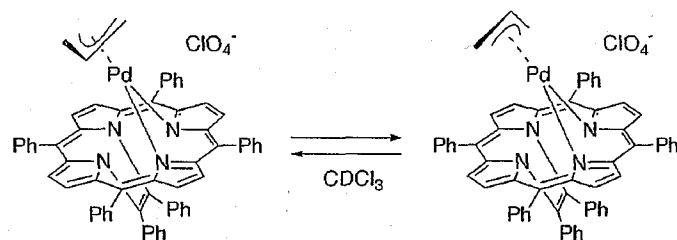


第3章では、得られたポルフィリンパラジウム錯体のアミンによる配位子置換反応について検討した。エテノ架橋ポルフィリンパラジウム錯体にアミンとして、ピリジンやエチレンジアミンが配位したパラジウム錯体を調製し、エテノ架橋ポルフィリン配位子はピリジン配位子に比べてパラジウムに強く配位するため、容易に解離しないことを示した。またこのポルフィリン配位子は同じ配位圏に共存する配位子の動的挙動に影響を与えており、塩化物アニオンの配位によってパラジウム正方錐配位構造となり、エチレンジアミンの立体配置が変化することが分光学的な手法で明らかになった。

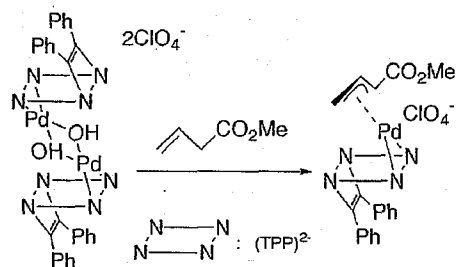


第4章では、エテノ架橋ポルフィリンを配位子とした π -アリルパラジウム錯体の合成と、異性化挙動について検討した。エテノ架橋ポルフィリンのパラジウムジカチオン錯体がアリルスズと反応することにより π -アリルパラジウムポルフィリンが生成した。生成物には π -アリル配位子とポルフィリン配位子との相対的な配向の違いによる2種の異性体が存在し、またその異性化にも2種の機構が考えられ、その平衡にはアリル部の置換基が影響している。ポルフィリン配位子の環電流効果は2種の異性体を区別し、異性化挙動の観測を可能にした。また、ポルフィリン配位子はこのシス-トランス異性化反応を立体的に制御する効果を持ち、 π -アリル配位子が1本のPd-N結合を軸として回転する機構では、この異性化速度は他の窒素ベース系配位子を持つ π -アリルパラジウム錯

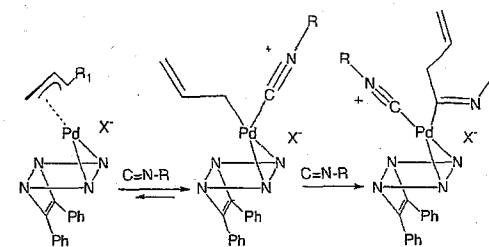
体に比べて極めて遅かった。この研究によって、エテノ架橋ポルフィリンはパラジウム 4 配位平面の片側をおおうことによって、有機配位子の反応性を立体化学的に制御する配位子となる可能性が示された。



第 5 章では、 μ -ジヒドロキソ架橋を持つパラジウムポルフィリン錯体ダイマーの合成と、 μ -ジヒドロキソパラジウム核の幾何学的な構造、異性化挙動、および反応について検討した。エテノ架橋ポルフィリンパラジウムジカチオン錯体 2 水和物を塩基で脱プロトンすることにより、 μ -ジヒドロキソパラジウムビスポルフィリンが得られた。この錯体は酸性と塩基性の両方の反応場を同時に有しており、活性メチレン化合物との反応によって新しい有機パラジウムポルフィリンを与える。またアリル化合物との反応による π -アリルパラジウムポルフィリンの生成を、中性条件下で促進した。



第 6 章では、エテノ架橋ポルフィリンを配位子とした有機パラジウム錯体へのイソニトリルの挿入反応について検討した。反応性は有機配位子、並びにイソニトリルの置換基によって異なり、*t*-ブチルイソニトリルの場合、メチルパラジウムには 2 分子配位したが、アリルパラジウムには 1 分子挿入錯体が可逆的に生成した。また 2,6-ジメチルフェニルイソニトリルとトリルメチルイソニトリルは、*t*-ブチルイソニトリルに比べて挿入反応速度が速かった。



(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	高尾 優子		
論文 題目	Studies on Synthesis, Structure, and Reaction of Palladium Complexes Coordinated by Bidentate N^{21}, N^{22} -Bridged Porphyrins (2座配位性ボルフィリンパラジウム錯体の合成、構造、反応に関する研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	瀬 恒 潤 一 郎
	副 査	教 授	上 地 眞 一
	副 査	教 授	竹 内 寛
	副 査	助 教 授	三 宅 秀 芳
	副 査		
要 旨			
ボルフィリンの有機金属錯体は歴史的には Co-C 結合を有するビタミン B12 が研究の発端となり、近年では、種々の典型元素および遷移金属のボルフィリン有機金属錯体が多数報告されている。しかしながら、配位不飽和種が重要な活性種として機能する有機金属触媒反応にはボルフィリン金属錯体は殆ど利用されてこなかった。パラジウムを用いた有機合成反応はその中でも最も重要なものであるが、従来から使用されてきたホスフィン系配位子の代わりに、特徴的な電子効果や立体効果を示す窒素系配位子を用いて、C-O とアルケンの重合や、カルボニル等の官能基をもつアルケンの触媒反応等が多数報告されるようになってきている。従って、窒素2座配位子のパラジウム錯体の関わる反応機構を明らかにする基礎研究も極めて重要である。本論文では、新規なボルフィリンパラジウム錯体の可能性を見出すことを目的として、N^{21}, N^{22}-エテノ架橋ボルフィリンを2座配位子としたパラジウム錯体を合成し、その構造や物性を明らかにするとともに、その反応挙動に関しても検討を加えている。本論文は6章と結論からなっており、第1章ではこの研究の背景が述べられている。第2章では、N^{21}, N^{22}-エテノ架橋ボルフィリンと塩化パラジウムとの反応について述べられており、収率よく2座配位性ボルフィリンのパラジウム錯体が合成できる事を明らかにしている。得られた錯体は、N-アルキル基の脱離も脱メタリ化もおこらないという点で、実用に耐えうる錯体であることを示すと共に、そのX線構造、NMR や UV-VIS は基礎的データとして価値が高い。第3章では、ボルフィリンパラジウム錯体のアミンによる配位子置換反応について検討している。エテノ架橋ボルフィリンパラジウム錯体にピリジンやエチレンジアミンが配位したパラジウム錯体の合成を行い、その性質を明らかにした。エテノ架橋ボルフィリン配位子はピリジン配位子に比べてパラジウムに強く配位し、容易に解離しないことを示した。第4章では、エテノ架橋ボルフィリンを配位子とした π-アリルパラジウム錯体の合成と、π-アリル基の異性化挙動を明らかにした。ジカチオン性パラジウム錯体とアリルスズとの反応により、π-アリルパラジウムボルフィリンの合成に成功した。この錯体はパラジウムボルフィリンとしては初めての有機金属錯体であり、極めて価値の高い研究成果である。生成物には π-アリル配位子とボルフィリン配位子との相対的な配向の違いによる2種の異性体(シス体とトランス体)が存在する。その異性化は Pd-N 結合の解離—再結合を経由する機構で進行する事を位相検知 noesy スペクトルの測定から明らかにした。その活性化エネルギーは従来のピリジン錯体やフェナントロリン錯体に比べ 20Kcal/mol 以上大きく、その不利な構造的要因にも拘わらず配位子として極めて安定であるという興味ある結論が導かれている。この研究ではボルフィリン配位子の環電流効果が極めて有用であり、2種の異性体を区別し、異性化挙動の観測を可能にしている。第5章では、μ-ジヒドロキソ架橋を持つパラジウムボルフィリン錯体ダイマーの合成と反応について記されている。ジカチオン性パラジウム錯体を塩基で脱プロトン化して、μ-ジヒドロキソパラジウムビスボルフィリンを得た。この錯体は酸性と塩基性の両方の反応場を同時に有しており、活性メチレン化合物との反応によって新しい有機パラジウムボルフィリンを与える事を見だしている。これらの反応は中性条件下で進行する有機パラジウムボルフィリンの合成法として価値が高い。第6章では、2座配位性ボルフィリン有機パラジウム錯体へのイソシアニドの挿入反応について記載されている。メチルパラジウム錯体、π-アリルパラジウム錯体に対して、種々のイソシアニドを反応させた結果、イソシアニドの配位を経て、Pd-C 結合へのイソシアニドの挿入が起こることを明らかにした。配位力の強い2座配位性ボルフィリン配位子の使用により、大過剰量のイソシアニドの存在下での反応跡跡が可能になっている点は特筆すべきである。エテノ架橋ボルフィリンはパラジウム4配位平面の片側をカバーすることにより、有機配位子の反応性を立体化学的に制御する配位子となる可能性が示されている。 以上のように本論文は独創的な2座配位性ボルフィリンを用いて、有機パラジウム錯体の立体化学的特徴と反応論的特徴を明らかにしたものであり、生物有機化学、有機金属化学の分野において極めて重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者高尾優子は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。			

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	堀 康彦		
論文 題目	熱電発電システムの発電特性シミュレーション手法と環境性に関する研究		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	阿 部 重 夫
	副 査	教 授	賀 谷 信 幸
	副 査	教 授	藤 井 照 重
	副 査	京都大学教授	大 澤 靖 治
	副 査		
要 旨			
熱電発電技術は、人工衛星用の電源や砂漠の無線中継基地の電源などの特殊用途として実用化されているが、一般産業分野においては実用には至っていない。近年、エネルギー消費の増加による地球温暖化の防止のために、非化石エネルギー技術の活用や発電の高効率化などエネルギー有効利用技術の開発が重要になってきている。熱電発電は、利用されずに捨てられている熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるため、エネルギーの有効利用が図れる技術として国内外で注目を集めている。 本論文は、一般産業分野の未利用な熱エネルギーの有効利用を図るために、熱電素子の性能を最大限に活用できるシステムの構築を目指して、発電特性に関するシミュレーション手法の検討、熱電発電システムの概念検討と実験的検討、環境性の検討等、熱電発電システムを構築するための技術的課題について行った研究をとりまとめたもので、以下の6章より構成されている。 第1章では、熱電発電システムを構築するための技術的課題について述べ、本研究の目的を明らかにしている。 第2章では、複数個の熱電素子をまとめた構成単位である熱電発電モジュール(以下、モジュールと記す)について、発電特性(出力密度、効率)に大きな影響を与えるモジュール形状(素子占有率、素子高さ)をパラメータとした発電特性に関するシミュレーション手法の構築を行っている。まず、複数のモジュールで構成される熱電発電ユニットのモジュール形状に対する発電特性を求めるためのシミュレーション手法を開発し、その妥当性を評価するために、素子占有率の異なる3種類のモジュールを試作して、高温側熱源温度を変化させた場合の出力密度および効率について測定を行っている。その結果、出力密度の計算値と実験値は良く一致したことから、本シミュレーション手法が妥当であることを確認している。 また、本シミュレーション手法を用いてモジュール形状が発電特性に与える影響を分析した結果、対象とする熱源に応じてモジュール形状を変えることによって低出力密度・高効率の発電器や高出力密度・低効率の発電器が設計できることを明らかにしている。 第3章では、第2章で構築したシミュレーション手法を用いた具体的な概念検討の例として、リン酸型燃料電池の高温排熱(2000kW)へ熱電発電を適用した場合の検討を行っている。まず、熱電発電ユニットを積層した構造の熱電発電器を提案し、発電器内の伝熱板の大きさを流体の圧損を考慮して検討して、適切なユニットサイズを明らかにしている。また、低温側ポンプ動力を熱電発電システムの補機動力と考えた場合、正味出力密度(熱電発電による発電電力から低温側ポンプ動力を引いた電力(正味発電電力))を伝熱面積で除した値)ならびに正味発電電力を求め、熱電発電器全体のサイズを明確にしている。 第4章では、第3章において検討した熱電発電システムのモデルシステムを作製し、モジュールへの圧接力が構成部材間の接触熱抵抗や出力密度に与える影響を評価するとともに、実システムを想定した場合の発電特性に関するシミュレーション手法の適用性について検討を行っている。すなわち、圧接力と部材間の接触熱抵抗ならびに出力密度との関係を実験的に求め、その理由を明らかにしている。その結果より、圧接力の増加による接触熱抵抗の低減が発電特性の向上に有効であること、モジュールへの圧接力に対する出力密度の飽和の観点から 0.5~1.0MPa 程度が妥当であること、などを明らかにしている。さらに、実システムを想定した場合のシミュレーション手法の適用性について検討し、出力密度の実験値と計算値とを比較した結果、第2章で構築した発電特性に関するシミュレーション手法は、実システムを想定した複数個のモジュールが設置された熱電発電ユニットの場合で、かつ伝熱板内において温度分布が存在する			