

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	まつもと てるゆき 松本 晃幸
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科化学専攻
(学位論文題目) Studies on Novel Monoanionic Bidentate Ligands Bearing a Low-coordinated Phosphorus Atom (低配位リン原子を有する新規な一価二配位型配位子に関する研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 時任 宣博 教授 丸岡 啓二 教授 林 民生 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	松本 晃幸			
論文題目	Studies on Novel Monoanionic Bidentate Ligands Bearing a Low-coordinated Phosphorus Atom (低配位リン原子を有する新規な一価二配位型配位子に関する研究)					
(論文内容の要旨)						
有機リン化合物は様々な酸化状態をとることが知られており、古くから盛んに研究が行われている。その中でも低配位リン化合物は高い HOMO、低い LUMO という特異な電子的性質を有しており、その配位子としての応用について非常に注目が集まっている。しかし、低配位リン化合物は本来非常に反応活性であり、安定な化合物として合成するには何らかの安定化を施すことが必要である。そのため、これまでトリフェニルホスフィンのような 3 級のリン配位子に比べてその研究は立ち遅れていたが、近年、かさ高い置換基を導入することによる速度論的安定化や、芳香環の中に組み込むといった熱力学的安定化の手法を用いることによって低配位リン化合物が安定な化合物として合成できることが示され、その配位子への応用についての研究が活発に行われている。 一方、β-ケトイミナト配位子、β-ジケチミナト配位子、アニリドイミン配位子といった、N, O-, N, N'-キレート型の配位子に代表されるアニオン性キレート型配位子の研究は古くから盛んに行われてきている。これらの配位子の特長としては、(1) 合成が簡便である、(2) 窒素原子上にかさ高い置換基を導入可能である、(3) 配位子骨格上の置換基の電子的修飾が容易である、などの点が挙げられる。特に、β-ジケチミナト配位子は重合触媒の担持配位子として活用されているのみならず、典型元素および遷移金属-ヘテロ原子間多重結合化合物や配位不飽和・低原子価錯体の熱力学的な配位安定化などの目的で用いられることも多く、様々な研究分野での応用実績がある。 以上のことから、低配位リン配位子とアニオン性キレート型配位子の両方の特徴を併せ持つ配位子は非常に魅力的な化合物であると考えられるが、これまでの研究例は非常に少なく、その性質はいまだ明らかとなっていないところが多い。そこで申請者は、新規な配位子として 4 種のアニオン性キレート型の低配位リン配位子、すなわち β-ケトイミナト配位子のリン類縁体である β-ケトホスフェナト配位子、および β-ジケチミナト配位子と等電子構造を有するアニリドイミン配位子のリン類縁体であるイミノホスフィド配位子、ホスファアルケニルアニリド配位子、ホスファアルケニルホスフィド配位子を設計し、その性質の解明を目的として研究を行った。 設計した 4 種の低配位リン配位子の遷移金属錯体の合成に成功し、X 線結晶構造解析および各種スペクトル解析により、それぞれの配位子が有する特異な性質の解明を行い、イミノホスフィド配位子、ホスファアルケニルホスフィド配位子を有するロジウム錯体については触媒への応用を検討した。						

(論文審査の結果の要旨)

有機リン化合物は様々な酸化状態をとることが知られており、古くから盛んに研究が行われている。その中でも低配位リン化合物は高い HOMO、低い LUMO という特異な電子的性質を有しており、その配位子としての応用について非常に注目が集まっている。しかし、低配位リン化合物は本来非常に反応活性であり、安定な化合物として合成するには何らかの安定化を施すことが必要である。そのため、これまでトリフェニルホスフィンのような 3 級のリン配位子に比べてその研究は立ち遅れていたが、近年、かさ高い置換基を導入することによる速度論的安定化や、芳香環の中に組み込むといった熱力学的安定化の手法を用いることによって低配位リン化合物が安定な化合物として合成できることが示され、その配位子への応用についての研究が活発に行われている。

一方、 β -ケトイミナト配位子、 β -ジケチミナト配位子、アニリドイミン配位子といった、N, O-、N, N'-キレート型の配位子に代表されるアニオン性キレート型配位子の研究は古くから盛んに行われてきている。これらの配位子の特長としては、(1) 合成が簡便である、(2) 窒素原子上にかさ高い置換基を導入可能である、(3) 配位子骨格上の置換基の電子的修飾が容易である、などの点が挙げられる。特に、 β -ジケチミナト配位子は重合触媒の担持配位子として活用されているのみならず、典型元素および遷移金属-ヘテロ原子間多重結合化合物や配位不飽和・低原子価錯体の熱力学的な配位安定化などの目的で用いられることも多く、様々な研究分野での応用実績がある。

以上のことから、低配位リン配位子とアニオン性キレート型配位子の両方の特徴を併せ持つ配位子は非常に魅力的な化合物であると考えられるが、これまでの研究例は非常に少なく、その性質はいまだ明らかとなっていないところが多い。そこで申請者は、新規な配位子として 4 種のアニオン性キレート型の低配位リン配位子、すなわち β -ケトイミナト配位子のリン類縁体である β -ケトホスフェナト配位子、および β -ジケチミナト配位子と等電子構造を有するアニリドイミン配位子のリン類縁体であるイミノホスフィド配位子、ホスファアルケニルアニリド配位子、ホスファアルケニルホスフィド配位子を設計し、その性質の解明を目的として研究を行った。

設計した 4 種の低配位リン配位子の遷移金属錯体の合成に成功し、X 線結晶構造解析および各種スペクトル解析により、それぞれの配位子が有する特異な性質の解明を行い、イミノホスフィド配位子、ホスファアルケニルホスフィド配位子を有するロジウム錯体については触媒への応用を検討した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 1 月 19 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降