

令和 元年 8月 8日

## 学位論文の審査要旨

学位論文申請者氏名：大間 倫

論文題目： PS<sub>3</sub>型三脚型四座配位子を有する 10 族金属錯体の合成と性質  
Synthesis and Properties of Group 10 Metal Complexes Bearing PS<sub>3</sub>-type  
Tripodal Tetradentate Ligand

### 論文の概要及び判定理由

近年、三脚型四座配位子を有する遷移金属錯体が小分子の活性化や種々の触媒反応に有効であることが報告され、興味を持たれている。しかしながら、三つのチオエーテル部位と一つのホスフィン部位を有する PS<sub>3</sub> 型三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の研究に関しては、硫黄上にメチル基を有する配位子を用いた錯体の合成とその構造については報告されているものの、反応性や触媒活性などについての研究は極めて少ない。本論文では、硫黄上にイソプロピル基または *tert*-ブチル基を有する PS<sub>3</sub> 型三脚型四座配位子を用いて新規 10 族金属錯体を合成し、その構造、反応性、触媒活性について明らかにした。PS<sub>3</sub> 型三脚型四座配位子を有するジメチルパラジウム錯体にプロトン酸 HX を反応させることにより、共役塩基 X によるメチル基の置換反応が進行して、種々のパラジウム錯体が容易に合成可能であることを示した。また、合成した錯体はアルケンの異性化反応において極めて高い *E* 選択性を示すという興味深い触媒活性を示すことを明らかにした。また、ジクロロパラジウム錯体 [PdCl<sub>2</sub>{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-*S-i*-Pr)<sub>3</sub>}]Cl は、酢酸エチルとヘキサンから再結晶を行うと平面四配位の中性錯体が、クロロホルムと水、ヘキサンから再結晶を行うと三方両錘型のカチオン性錯体が結晶化するという特異な性質を有していることを明らかにした。このように本論文では、PS<sub>3</sub> 型三脚型四座配位子を有する 10 族金属錯体の触媒への応用について期待がもたれる結果が得られた。本論文は、新規性、有効性ともに十分であり博士（理工学）の学位に値するものと判定した。

審査年月日 令和 元年 8月 8日

### 審査委員

主査	群馬大学学術研究院	教授	久新 荘一郎	印
副査	群馬大学学術研究院	教授	松尾 一郎	印
副査	群馬大学学術研究院	教授	浅野 素子	印
副査	群馬大学学術研究院	准教授	堀内 宏明	印
副査	群馬大学学術研究院	准教授	武田 亘弘	印

## 関連論文

- 1 著者名 Nobuhiro Takeda, Rin Oma, Yuki Kogure, Fumiaki Sakakibara, Yusuke Tanaka, Masafumi Unno
- 論文題目 Synthesis and Properties of Dimethylpalladium Complex with New PS<sub>3</sub>-type Tripodal Tetradentate Ligand
- (和訳) 新規 PS<sub>3</sub> 型三脚型四座配位子を有するジメチルパラジウム錯体の合成と性質
- 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry 第 897 巻 178 頁～184 頁 2019 年 7 月
- 2 著者名 Nobuhiro Takeda, Rin Oma, Masafumi Unno
- 論文題目 Crystal Structure of Chlorido {tris[2-(isopropylsulfanyl)phenyl]phosphane- $\kappa^4P,S,S',S''$ }nickel(II) Trifluoromethanesulfonate
- (和訳) クロロ{トリス[2-(イソプロピルスルファニル)フェニル]ホスファン- $\kappa^4P,S,S',S''$ }ニッケル(II)トリフルオロメタンスルホナートの結晶構造
- 雑誌名 Acta Crystallographica Section E 第 E75 巻 第 3 号 350 頁～353 頁 2019 年 3 月

## 参考論文

- 1 著者名 Nobuhiro Takeda, Yusuke Tanaka, Rin Oma, Fumiaki Sakakibara, Masafumi Unno
- 論文題目 Activation of C–S Bond by Group 10 Metal Complexes: Reaction of Phosphine Ligand Tethered with Three *tert*-Butylthiophenyl Groups with Group 10 Metal Compounds
- (和訳) 10 族金属錯体による C–S 結合活性化: 三つの *tert*-ブチルチオフェニル基を有するホスフィン配位子と 10 族金属錯体の反応
- 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan 第 89 巻 第 8 号 922 頁～930 頁 2016 年 5 月

※ 掲載決定のものも記載すること