



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of Molecule-based Multi-electron/proton Transfer Systems based on Non-precious Metal Complexes with Electron/proton Pooling Ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	脇坂, 聖憲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12330号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61715
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Masanori_Wakisaka_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 脇坂 聖憲

審査担当者	主査	教授	村越 敬	(中央大学理工学部)
	副査	教授	長谷川 靖哉	
	副査	教授	喜多村 昇	
	副査	教授	加藤 昌子	
	副査	准教授	小林 厚志	
	副査	教授	張 浩徹	

学 位 論 文 題 名

Construction of Molecule-based Multi-electron/proton Transfer Systems based on
Non-precious Metal Complexes with Electron/proton Pooling Ligands
(電子・プロトンプーリング配位子を有する非貴金属錯体を基軸とした分子性多電子・プロトン移動系の構築)

本研究は、再生可能エネルギーの利用を目指した新しい多電子・プロトン移動反応系の開発を目的として、i) ホモおよびヘテロ型金属イオン配位サイトを有するレドックス活性錯体配位子を利用した多電子移動系の構築と、ii) 電子・プロトン移動活性配位子を活用した光水素発生反応系の構築に取り組み、ユニークな成果を挙げている。

本学位論文は6章からなり、第1章序論に続き、第2章では、ヘテロサイト型レドックス活性 Mo 錯体配位子について、選択的金属捕捉、集積体の構造、外部刺激による集積化の制御、並びに金属中心の電子移動特性について明らかにした。第3章では、ホモサイト型レドックス活性 Cr 錯体配位子を合成し、ゲスト金属イオンとの相互作用に基づく電位の変化や、ゲスト金属種に応じた電子移動特性を明らかにした。第4章では、ヘテロサイト型レドックス活性 Cr 錯体配位子を用いて、金属イオンの選択的捕捉、特徴的な集積体の構造、並びに配位子及びゲスト金属中心の電子移動特性に関して新たな知見を得た。第5章では、電子・プロトン移動活性配位子である o-phenylenediamine を含む鉄(II) 錯体が、ユニークな光水素発生反応を示すことを見出し、その反応機構について解明した。さらに第6章では、2-aminophenolato を有する鉄(II) 錯体の光メタノール脱水素反応を見出している。

本論文の第2章、第3章は、それぞれ、英国化学会の無機化学学術誌、Dalton Transactions に、また、第4章は米国化学会の主要学術誌、Journal of the American Chemical Society に公表済みであり、第2章、第4章に関する公表論文は雑誌の表紙に採用されるなど高い評価を得ている。第3章、第6章についても投稿中もしくは投稿準備中の段階であり、1年以内に公表できるものと考えられる。これらの成果は、多電子多プロトン移動が必要な水分分解反応や水素吸蔵・発生反応に対し、非貴金属イオンと有機配位子が協奏することで新たな触媒や材料の開発が可能であることを示すものであり、その基礎的知見と今後の設計指針を与えるものとして評価できる。

よって、審査員一同は、本申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。