

氏 名 伊豆 仁

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2131 号

学位授与の日付 2020 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Rational Synthesis and Electron Transfer Behaviors of
Heterometallic Multinuclear Complexes

論文審査委員 主 査 教授 山本 浩史
准教授 小林 玄器
准教授 榎山 儀恵
准教授 草本 哲郎
教授 荘司 長三
名古屋大学大学院理学研究科
教授 正岡 重行
大阪大学大学院工学研究科

(様式3)

博士論文の要旨

氏名 伊豆 仁

論文題目 Rational Synthesis and Electron Transfer Behaviors of Heterometallic Multinuclear Complexes

複数の金属イオン中心を有する多核金属錯体は、構造体内に存在する金属イオン種の特
性ならびに核数に応じた特異なスピン状態・反応性・光物性等を発現することが可能な極
めて魅力的な分子群である。さらに、天然に存在するいくつかの金属酵素の活性中心も多
核金属錯体で構成されており複雑な多電子移動反応を比較的温和な条件下で駆動している。
このことから、多核金属錯体は機能性物質の創製という観点からも非常に興味深い対象で
ある。多核金属錯体の機能発現において、分子間および分子内電子移動を介して様々な電
子状態を取ることが重要なファクターとなっている。実際に、金属酵素は目的に合わせて
様々な電子状態を柔軟に取ることができ、これにより高効率な触媒反応を可能としている。
このことから、多核金属錯体の電子移動能を制御することは、目的の機能を有する物質群
を創製する上で重要な戦略であると言える。しかしながら多核金属錯体の酸化還元挙動は
様々な電子移動の経路が存在するために複雑である。さらに、電子移動能は金属イオンの
配位環境によっても大きく影響を受けるので、多核金属錯体の電子移動を精密に制御す
るための指針を見出すことは非常に困難である。そこで本研究では、多核金属錯体の電子移
動の制御を目的とし、2種類以上の金属イオンで構成される多核金属錯体の合理的合成手
法の確立ならびにそれらの酸化還元挙動の調査に関する研究を行った。

本博士論文では、序論に引き続き、第1章では異種金属5核錯体の合理的合成手法に関
して報告している。本章では、5つの金属イオンと3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)からな
る5核金属錯体に着目した。この5核金属錯体は、金属イオン間の相互作用により柔軟な
酸化還元挙動を示し、その性質を活かして優れた機能を発現することがすでに報告されて
いる。この5核金属錯体中に2種類以上の金属イオンを戦略的に導入することができれば、
導入した金属イオンの性質ならびに異種金属間の相互作用に由来して酸化還元挙動が変化
することが期待できる。特定の金属イオン配置を有する異種金属5核錯体の選択的合成は、
前駆体を用いた段階的な合成法によって達成した。具体的には、第1段階として比較的配
位子交換速度が遅い金属イオンとHbpp配位子との反応により単核錯体を合成する。そし
て得られた単核錯体を配位子交換速度が速い金属イオンと反応させる。その結果、金属イ
オンのスクランプリングが抑制され、望みの金属イオン配置を有する異種金属5核錯体
のみが得られることとなる。上述の段階的合成法で用いる単核錯体の金属中心にはルテニ
ウムイオンを用いた。ルテニウムイオンを有する金属錯体は良好な酸化還元挙動を示し、
それらの吸収スペクトルはルテニウムイオンの酸化状態によって大きく変化するので、得
られた異種金属5核錯体の電子状態を決定するのに有用である。また、単核錯体と反応さ
せる金属イオンには第1遷移金属(M)を用いることとした。これらの金属イオンとルテニ
ウムイオンには電子数に大きな差があるので、これを利用して単結晶X線構造解析によっ

ても金属イオン配置を決定することが可能となる。実際にルテニウム単核錯体と亜鉛イオン、コバルトイオン、鉄イオン、マンガンイオンとの反応を行ったところ、それぞれ Ru_2M_3 錯体が選択的かつ高収率で得られた。これらの生成物は目的の5核構造を有していることを単結晶 X 線構造解析によって確認した。このことから、前駆体を用いた段階的な合成法により目的の金属イオン配置を有する異種金属5核錯体の選択的合成に成功した。

第2章では、第1章で合成した異種金属5核錯体の酸化還元挙動に関して報告している。さらに異種金属5核錯体に加えて、それらに対応する単一の金属イオンのみで構成される5核錯体との比較も行うことで、構成金属の違いが5核錯体の酸化還元挙動に与える影響に関して網羅的に調査した。まず、5核金属錯体の酸化還元能を調査するために、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、各5核錯体の酸化還元活性な金属中心に対応した酸化還元波が観測され、それらの酸化還元電位は構成金属の種類及び組み合わせに依存して変化することが明らかとなった。より詳細に酸化還元能の調査を行うために各異種金属5核錯体に対して紫外可視分光電気化学測定を行った。その結果、鉄イオンを含む5核錯体において、2電子酸化と1電子還元が同時に進行する過程がルテニウムイオンを挿入することで変化することが明らかとなった。また、マンガンイオンを含む5核錯体において、マンガンイオンのみで構成される5核錯体は1電子酸化反応のみで酸化されていくのに対し、ルテニウムイオンとマンガンイオンで構成される5核錯体では鉄イオンを含む5核錯体と同様な2電子酸化と1電子還元が同時に進行する過程が発現することが明らかとなった。これらのことから、5核錯体の構成金属を変えることで、酸化還元ポテンシャルが変化するだけでなく、酸化還元の過程も大きく変化することが判明した。

第3章では、異種金属4核錯体の合成戦略に関して報告している。異種金属4核錯体の合成は、異種金属5核錯体と同様に段階的な合成法によって達成した。異種金属5核錯体では *facial* 体のルテニウム単核錯体を前駆体としたのに対し、異種金属4核錯体では *meridional* 体のルテニウム単核錯体を前駆体とした。*Meridional* ルテニウム単核錯体と第1遷移金属イオンを反応させることで Ru_2M_2 錯体が選択的に得られた。その異種金属4核錯体の構造は、5核錯体と同様に酸素原子によって架橋された第1遷移金属イオンを2つの単核錯体ユニットで挟んだ構造であった。一方で4核錯体は2つの *meridional* 体で構成されているために、2つの *Hbpp* 配位子が酸素原子架橋部位に対して反対の方向を向いている。これにより異種金属4核錯体は5核錯体よりも酸素原子架橋部位周辺に空間がうまれていた。これらより、段階的な合成法において使用する前駆体を変えることで2種類の異種金属多核錯体の選択的合成に成功した。

以上の結果を総括し、本研究では異種金属イオンで構成される多核錯体の合理的合成手法を確立することで、それぞれの全体構造を変化させることなくその構造内に金属イオンを自在に配置することを達成するとともに、得られた異種金属多核錯体の酸化還元挙動ならびに電子移動能の解明に成功したと結論付けている。

博士論文審査結果

氏名 伊豆 仁

論文題目 Rational Synthesis and Electron Transfer Behaviors of Heterometallic Multinuclear Complexes

複数の金属イオン中心を有する多核金属錯体は、構造体内に存在する金属イオン種の特異な性質ならびに核数に応じた特異なスピン状態・反応性・光物性等を発現することが可能な極めて魅力的な分子群である。したがって、多核金属錯体は機能性物質の創製という観点から非常に興味深い対象である。このような多核金属錯体の機能発現において、その電子移動能を制御することは、極めて重要である。しかしながら、一般に多核金属錯体の電子移動反応はその反応経路が多岐に渡るため、非常に複雑である。上記の背景に基づき、出願者は、本博士論文において、多核金属錯体の電子移動の制御を目的とし、2種類以上の金属イオンで構成される多核金属錯体の合理的合成手法の確立ならびにそれらの酸化還元挙動の調査に関する研究について報告している。

本博士論文では、序論に引き続き、第1章では異種金属5核錯体の合理的合成手法の開発に関して報告している。本章では、5つの金属イオンと3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) からなる5核金属錯体に着目している。この5核金属錯体は、導入した金属イオンの性質に応じ、特異な磁性・反応性・電子移動特性を示す。したがって、この5核金属錯体中に自在に複数種の金属イオンを有する異種金属5核錯体とすることができれば、導入した金属イオンの性質ならびに異種金属イオン間の相互作用に由来した新たな物性・機能性の発現が期待できる。そこで本研究では、このような金属イオンの自在配置を可能にする新たな設計戦略の構築を目指し研究を実施した。特定の金属イオン配置を有する異種金属5核錯体の選択的合成は、前駆体を用いた段階的な合成法によって達成した。具体的には、第1段階として比較的配位子交換速度が遅い金属イオンとHbpp配位子との反応により単核錯体を合成する。そして得られた単核錯体を配位子交換速度が速い金属イオンと反応させる。その結果、金属イオンのスクランプリングが抑制され、望みの金属イオン配置を有する異種金属5核錯体のみを得ることとなる。実際に、単核錯体の金属中心にルテニウムイオンを、単核錯体と反応させる金属イオンに第1遷移金属を用い、段階的な錯形成を行ったところ、当初想定した金属イオン配置を有する一連の異種金属5核錯体 Ru_2M_3 ($M = Mn, Fe, Co, Zn$) が選択的かつ高収率で得られることが判明した。

第2章では、第1章で合成した異種金属5核錯体の電子移動反応に関して報告している。更に異種金属5核錯体に加えて、それらに対応する単一の金属イオンのみで構成される5核錯体についてもその電子移動反応について明らかにし、構成金属の違いが5核錯体の電子移動能に与える影響に関して網羅的に調査している。まず、各錯体の電気化学測定を行ったところ、錯体中に存在する酸化還元活性な金属中心の数に応じた酸化還元波が観測された。また、これらの酸化還元電位は金属イオンの種類・組み合わせに応じて多彩に変化

することが明らかになった。そこで、より詳細な酸化還元能の調査を目的とし、異種金属 5 核錯体に対して紫外可視分光電気化学測定を行った。その結果、鉄イオンを含む 5 核錯体において、電荷再配置を伴う酸化還元過程が起きることが判明し、この過程が何段階目の酸化還元において起きるかがルテニウムイオンの有無によって変化することも示された。また、マンガンイオンを含む 5 核錯体においては、マンガンイオンのみで構成される 5 核錯体は逐次的な 1 電子酸化反応のみで酸化されていくのに対し、ルテニウムイオンとマンガンイオンで構成される 5 核錯体では電荷再配置を伴う酸化過程が発現することが明らかとなった。以上より、5 核錯体の構成金属を精密に制御することで、その酸化還元酸化還元電位のみならず電子移動反応の様相も大きく変化することを明らかにした。

第 3 章では、Hbpp と 2 種類の金属イオンからなる異種金属 4 核錯体の合成戦略の確立に関して報告している。異種金属 5 核錯体では *facial* 体のルテニウム単核錯体を前駆体としたのに対し、異種金属 4 核錯体では *meridional* 体のルテニウム単核錯体を前駆体とし、段階的錯形成による異種金属錯体の構築を試みた。その結果、ルテニウムイオンと第一遷移金属イオンとを有する一連の異種金属 4 核錯体の合成に成功した。また、第 1 章で得られた異種金属 5 核錯体と、本研究で得られた異種金属 4 核錯体の構造的特徴の違いについても論じている。

以上のように、本学位論文では異種金属イオンで構成される多核錯体の合理的合成手法を確立するとともに、その電子移動反応の詳細についても精密に調査されている。したがって、本研究の有する学術的意義は非常に高いと認められる。以上より、博士（理学）の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。

(備考)

1. 用紙の大きさは、日本工業規格 (JIS) A 4 縦型とする。
2. 1 行あたり 40 文字 (英文の場合は 80 文字)、1 ページあたり 40 行で作成する。
3. 上マージン、下マージン、右マージンは 2 cm、左マージンは 2.5 cm とする。
4. タイトルと本文の間は、1 行空ける。
5. ページ番号は入れない。
6. 出願者 (申請者) が論文審査に合格し、博士号が授与された場合は、本紙を総合研究大学院大学リポジトリにおいて、インターネット公開する。

Note:

1. The sheets must be Japanese Industrial Standard (JIS) A4 vertical.
2. Each line shall have approximately 40 characters in Japanese or 80 characters in English, and each page shall have 40 lines.
3. The top, bottom, and right margins must be 2 cm and the left one must be 2.5 cm.
4. Single spacing is required between the title and the text.
5. There must be no page numbers.
6. If the applicant is conferred a doctoral degree, this paper will be published on the SOKENDAI Repository.