

氏 名 友田 美紗

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2384 号

学位授与の日付 2023 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 Development of Pentanuclear Metal Complexes with
Sterically Isolated Brønsted Acid/Base Sites and Their
Functions

論文審査委員 主 査 草本 哲郎
機能分子科学専攻 准教授
山本 浩史
構造分子科学専攻 教授
椋山 儀恵
機能分子科学専攻 准教授
瀬川 泰知
構造分子科学専攻 准教授
村橋 哲郎
東京工業大学 物質理工学院 教授
正岡 重行
大阪大学 大学院工学研究科 教授

(様式3)

博士論文の要旨

氏 名 友田 美紗

論文題目 Development of Pentanuclear Metal Complexes with Sterically Isolated Brønsted Acid/Base Sites and Their Functions

一価の陽イオンであるプロトン (H^+) は、「最も小さな」化学物質とみなされている。また H^+ は、正電荷が非常に小さな体積中に局在しているために、非常に大きな正電荷密度を示す。これらの性質のため、 H^+ は生体系において重要な役割を果たしている。例えば、天然の光合成では光化学系 I、光化学系 II、シトクロム *b₆f*、 H^+ -ATP 合成酵素と呼ばれる 4 つのタンパク質がそれぞれ電子伝達および H^+ の輸送を行うことで、光エネルギーの化学エネルギーへの変換を達成している。加えて、 H^+ は人工材料の機能発現にも深く関与している。これまでに、 H^+ によって、反応性、磁気特性および光学特性といった化学的/物理的性質を劇的に変化させることが可能な金属錯体等の人工材料が多数報告されている。したがって、物質内での H^+ の動きを制御することは、機能性材料創出の観点から非常に重要な意味を持つ。

一般に、 H^+ の動きは、Brønsted-Lowry の酸-塩基理論により解釈される。Brønsted-Lowry の酸-塩基理論に従う場合、 H^+ の動きの制御は、反応物の酸性度 (pK_a) を調整することによってのみ達成される。このため、1923 年に Brønsted 酸および Brønsted 塩基の概念が提唱されて以来、反応物の pK_a 値以外の因子によって、 H^+ の動きの制御が達成された例はほとんど存在しない。したがって、 H^+ の動きを制御するための新たな手法を開発することは、非常に意義深い。上記の背景のもと、本研究では、 H^+ の動きを制御するための新規手法の開拓を目的とし、立体的に孤立した Brønsted 酸/塩基サイトを有する多核金属錯体の合成、酸-塩基応答挙動ならびにその機能の調査に関する研究を行った。

本博士論文では、第 1 章の序論に引き続き第 2 章では、Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体の合成について報告している。本研究では、5 つの金属イオンと 6 つの *bpp* 配位子 ($Hbpp = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$) により構築される金属 5 核錯体を対象とした。この金属 5 核錯体は、酸素原子が中心の 3 つの金属イオンと架橋しており、架橋配位子としてヒドロキソ配位子もしくは、オキソ配位子を持つ。このことから、架橋部位に存在する酸素原子が Brønsted 酸/塩基サイトとして機能することに加え、この架橋部位が立体的に遮蔽された環境にあるために、特異な挙動を示すと予想した。Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体の合成は、段階的な金属イオンの錯形成を駆使した合成法により行い、まず、Brønsted 酸サイトを有する金属 5 核錯体を得た。また、Brønsted 酸サイトを有する金属 5 核錯体の形成後に塩基処理を行うことで、Brønsted 塩基サイトを有する金属 5 核錯体を得た。得られた錯体はそれぞれ、単結晶 X 線構造解析により目的の 5 核構造を有することを確認するとともに、赤外分光測定により架橋部位の配位子の構造を決定した。以上より、金属 5 核錯体において、Brønsted 酸サイトを有する状態と Brønsted 塩基サイトを有する状態の 2 種類の状態をそれぞれ、単離・同定することに成功した。

第 3 章では、金属 5 核錯体の Brønsted 酸/塩基サイトの性質について報告している。Brønsted 酸サイトを有する錯体と塩基の反応および Brønsted 塩基サイトを有する錯体と酸の反応をそれぞれ、紫外可視分光測定により追跡したところ、どちらの反応も進行しないことが判明した。この事実は、金属 5 核錯体の酸-塩基挙動が、古典的な Brønsted-Lowry の酸-塩基理論に従わないことを意味している。すなわち、金属 5 核錯体において Brønsted 酸/塩基サイトが立体的に遮蔽された空間に存在することで、 H^+ の動き（解離/付加）が抑制され、 H^+ が熱力学的に準安定な状態に存在できることが明らかになった。

第 4 章では、立体的に孤立した Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体が示す機能について報告している。まず、2 つのルテニウムイオンと 3 つのコバルトイオンにより構築される金属 5 核錯体の酸化還元特性を調査するため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。その結果、Brønsted 酸サイトを有する錯体のサイクリックボルタモグラムの波形は、Brønsted 塩基サイトを有する錯体のもとは大きく異なることが明らかになった。これは、金属 5 核錯体に内包された H^+ が金属 5 核錯体の電子移動能に大きな影響を与えることを示している。また、広い pH 領域 (pH 4.1 ~ pH 11.5) において、CV 測定を行ったところ、いずれの pH においてもこれらの錯体のサイクリックボルタモグラムの波形は変化しないことが確認され、金属 5 核錯体の立体的に孤立した空間に存在する Brønsted 酸/塩基サイトが高い pH 耐性を有することが判明した。加えて、水からの水素発生触媒機能を調査するために、10%の水存在下で定電位電解を実施し、気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、Brønsted 塩基サイトを有する錯体を用いた場合のみ、ファラデー効率 99%で水素の発生が確認された。よって、Brønsted 酸サイトを有する錯体が触媒活性を示さない一方で、Brønsted 塩基サイトを有する錯体は水素発生触媒として機能することが示された。この結果は、金属 5 核錯体に内包された H^+ の有無によって錯体の触媒機能が制御できることを示している。

続いて、立体的に孤立した金属 5 核錯体の外部刺激応答性を調査するために、2 つのルテニウムイオンと 3 つの鉄イオンにより構築される金属 5 核錯体の CV 測定を行ったところ、電位の印加によりサイクリックボルタモグラムの波形の変化が観測され、電気化学的刺激に応答して H^+ を放出可能であることが判明した。また、過剰量の塩基存在下の錯体溶液に対して光照射を行ったところ、紫外可視分光測定により、Brønsted 酸サイトを有する錯体が Brønsted 塩基サイトを有する錯体に変化することが確認された。これは、金属 5 核錯体が光化学的刺激に応答して、 H^+ を放出することを示している。つまり、立体的に孤立した金属 5 核錯体は、外部刺激に応答して能動的に H^+ を放出可能であることを実証した。さらに、Brønsted 塩基サイトを有する錯体を様々な比率の H^+/D^+ 混合溶液と反応させ、赤外分光測定を行った。その結果、Brønsted 塩基サイトを有する錯体への H^+/D^+ の付加反応において、 H^+ の付加が優先的に進行することが示された。この結果は、立体的に孤立した Brønsted 塩基サイトを有する金属 5 核錯体が H^+/D^+ 混合溶液中において、 H^+ を選択的に認識可能であることを示している。

以上の結果を総括し、本研究では構造内部に小空間を有する金属 5 核錯体を利用することで、Brønsted-Lowry の酸-塩基理論に従わない H^+ の動きの制御を達成するとともに、立体的に孤立した Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体の多様な機能を明らかにすることに成功したと結論付けている。

博士論文審査結果

Name in Full
氏名 友田 美紗Title
論文題目 Development of Pentanuclear Metal Complexes with Sterically Isolated Brønsted Acid/Base Sites and Their Functions

水素イオン (H^+) は、一つの陽子から構成される一価の陽イオンであり、「最も小さな」化学物質とみなされている。また H^+ は、正電荷が小さな体積中に局在しているために、非常に大きな正電荷密度を示す。これらの性質のため、 H^+ は生体系ならびに人工材料における機能発現に多大な貢献をしている。したがって、物質内での H^+ の動きを制御することは、機能性材料創出の観点から非常に重要な意味を持つ。以上の背景に基づき、出願者は、本博士論文において立体的に孤立した Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体を開発し、 H^+ の動きを制御する新たな手法を見出し、それに基づく機能開拓を行ったと報告している。

本博士論文では、第 1 章の序論に引き続き第 2 章において、Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体の合成について報告している。本研究では、5 つの金属イオンと 6 つの bpp-配位子 ($H_{bpp} = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$) により構築される金属 5 核錯体を研究対象とした。この金属 5 核錯体は、酸素原子が中心の 3 つの金属イオンと架橋しており、架橋配位子としてヒドロキソ配位子もしくは、オキソ配位子を持つ。このことから、架橋部位に存在する酸素原子が Brønsted 酸/塩基サイトとして機能することに加え、この架橋部位が立体的に遮蔽された環境にあるために、特異な挙動を示すと予想した。この予想に基づき、まず Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体の合成を、段階的な金属イオンの錯形成を駆使した合成法により行った。そして、得られた化合物について単結晶 X 線構造解析・赤外分光測定により同定し、目的とする Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体が選択的に合成可能であることを見出している。

第 3 章では、金属 5 核錯体の Brønsted 酸/塩基サイトの性質について報告している。Brønsted 酸サイトを有する錯体と塩基の反応および Brønsted 塩基サイトを有する錯体と酸の反応をそれぞれ、紫外可視分光測定により追跡したところ、いずれの反応も進行しなかった。この事実は、金属 5 核錯体の酸-塩基挙動が、古典的な Brønsted-Lowry の酸-塩基理論に従わないことを意味している。出願者はこの理由を金属 5 核錯体中に存在する Brønsted 酸/塩基サイトの特異な環境にあると考察した。すなわち、金属 5 核錯体においては、Brønsted 酸/塩基サイトが立体的に遮蔽されている為に、 H^+ の動き (解離/付加) が抑制され、 H^+ が熱力学的に準安定な状態に存在すると結論づけた。

第 4 章では、立体的に孤立した Brønsted 酸/塩基サイトを有する金属 5 核錯体を示す機能について報告している。まず、2 つのルテニウムイオンと 3 つのコバルトイオンにより構築される Brønsted 酸/塩基サイト内包型金属 5 核錯体の酸化還元特性を評価したところ、Brønsted 酸/塩基サイトの違いにより、電子移動能が大きく変化することが見出さ

れた。これは、金属 5 核錯体に内包された H^+ が金属 5 核錯体の電子移動挙動に大きな影響を与えることを示している。また、広い pH 領域 (pH 4.1 ~ pH 11.1) において、これらの錯体の電子移動能は変化しないことが確認され、金属 5 核錯体の立体的に孤立した空間に存在する Brønsted 酸/塩基サイトが高い pH 耐性を有することを明らかにした。加えて、Brønsted 酸サイトを有する錯体が水素発生反応に対する触媒活性を示さない一方で、Brønsted 塩基サイトを有する錯体は水素発生触媒として機能することが示された。この事実から、金属 5 核錯体に内包された H^+ が錯体の触媒機能を制御する新たな要素になることが示された。続いて、立体的に孤立した Brønsted 酸サイトを有する金属 5 核錯体の外部刺激応答性を調査した。その結果、この錯体は電気化学的/光化学的刺激に応答して H^+ を放出可能であることが判明した。つまり、立体的に孤立した金属 5 核錯体は、外部刺激に応答して能動的に H^+ を放出可能であることを実証した。さらに、Brønsted 塩基サイトを有する錯体を様々な比率の H^+/D^+ 混合溶液と反応させたところ、Brønsted 塩基サイトを有する錯体への H^+/D^+ の付加反応において、 H^+ の付加が優先的に進行することが示された。この結果は、立体的に孤立した Brønsted 塩基サイトを有する金属 5 核錯体が H^+/D^+ 混合溶液中において、 H^+ を選択的に認識可能であることを示している。

以上の述べた通り、本博士論文では立体的に孤立した空間に存在する Brønsted 酸/塩基サイトを利用することで、既存の理論とは大きく異なる挙動を示す酸-塩基挙動を見出すとともに、このサイトを活用した複数の機能発現にも成功している。したがって、本博士論文は、機能性材料創出のための H^+ の挙動制御の新しい戦略を提供するものであり、その学術的意義は非常に高いと認められる。以上より、審査委員会は本論文が博士(理学)の学位を与えるに値すると全員一致で判断した。