

重金属・多核金属錯体の開発とそれらを基盤とした
高分子錯体と水の光還元システムの構築

(要約)

Development of heavy-metal and polynuclear complexes and their
applications to functional coordination polymers and photo-reduction systems

矢野 なつみ

本博士論文研究では、(1)優れた化学的性質や強固な配位構造を形成可能な 9 族元素と(2)多核構造を形成しやすい銅元素を中心金属に有する金属錯体に着目して研究を行った。特に、ロジウム(II)イオン又は銅(II)イオンを骨格に有するパドルホイール型金属二核錯体とイリジウム(III)イオンを中心とするシクロメタレート型イリジウム錯体に着目した。

第一章では、本博士論文研究において使用した金属錯体の電子状態、性質、機能性について論じた。第二章では、新規ロジウム多核錯体の開発及びパドルホイール型ロジウム二核骨格を有する配位高分子錯体の開発の成果を論じた。パドルホイール型ロジウム二核錯体は、Rh-Rh 間に $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*$ の分子軌道相互作用に由来する単結合を形成したディスクリートな金属錯体であり、その軌道相互作用に起因した優れた触媒機能等の機能性を示す事で知られている。近年では、ロジウム二核錯体の強固な構造安定性にも注目が集められており、多孔性配位高分子錯体の骨格としても有用である事が報告されている。2.1 章では、酢酸ロジウム $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (OAc = acetate)の合成過程における反応中間体である塩素架橋ロジウム四核錯体 $[\text{Rh}_4\text{Cl}_4(\text{OAc})_4]$ の単離と単結晶 X 線構造解析、及びその反応性について論じた。得られたロジウム四核錯体は、Rh-Rh 間に単結合を形成している事を量子化学計算から明らかにした初の例である。本研究成果によって、約 40 年間未解明であった $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ の合成機構を明らかにした。2.2 章では、ピバル酸ロジウム $[\text{Rh}_2(\text{piv})_4]$ (piv = pivalate ion)と 2,2':6',2''-terpyridine (tpy)との反応によって得られた一次元鎖状配位高分子錯体 $[\text{Rh}_2(\text{piv})_4(\text{tpy})]_n$ の単結晶 X 線構造解析及び機能性について論じた。本錯体は、鎖内の tpy と piv 配位子が立体反発する事によって構造が大きく曲げられる事により、ジグザグ状の一次元鎖状構造を形成していた。2.3 章では $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ と 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine から配位高分子錯体を開発した結果について論じた。本錯体は、二次元多孔性構造を形成している事を単結晶 X 線構造解析から明らかにし、本錯体の細孔中にはエタノール分子がゲスト溶媒として存在しているが、室温中で乾燥させるとエタノール分子の脱着に伴い、結晶の色が赤褐色から黄土色へと変化するクロミズム特性を有している事を確認した。また、黄土色結晶をエタノールに含浸させると、元の赤褐色の結晶に戻る可逆性を有していた。本成果は、ロジウム二核錯体を骨格とした配位高分子錯体がクロミズム特性を示した世界初の例である。

第三章では、水の光分解反応によって高効率に水素発生を行う事が可能な光還元システムを構築する為に、光増感剤となるシクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ (C[^]N = cyclometalated ligand、N[^]N = diimine ligand)の開発を行った。3.1 章では、電子吸引基を N[^]N 架橋部位に有したシクロメタレート型イリジウム錯体の開発を行った。これまで C[^]N 位に電子吸引基を有するシクロメタレート型イリジウム錯体は多数開発されてきたが、本研究では N[^]N 位に電子吸引基を有するイリジウム錯体を開発し、系統的に光物理的性質を調査した。3.2 章では、N[^]N 位に電子供与基であるメトキシ基を有するイリジウム錯体を開発し、更には、その錯体の単結晶 X 線構造解析を行った。開発したイリジウム錯体は、光還元システムにおける光増感剤としての機能する事を確認した。

第四章の研究では、 π 系有機配位子を有するロジウム二核錯体による水の光還元反応に関する研究を行った。4.1 章では、二座配位子である 2,2'-bipyridine や 1,10-phenanthroline 及びそれらの類縁体をロジウム二核骨格に直接配位させた Half-Paddlewheel 型ロジウム二核錯体を開発し、それらの錯体の水素発生触媒能を評価すると共に理論計算によって水素発生メカニズムを調査した。その結果、光増感剤及び犠牲剤の存在下、既報の何のロジウム錯体よりも

高効率に水素発生を行う事が可能であることを明らかにした。水素発生機構を明らかにする為に、酸存在下におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)測定及びDFT計算を行った所、本ロジウム二核錯体は二電子還元機構で水素発生が可能であることを確認した。4.2章では、三座配位子である 2,2':6',2"-terpyridine 及びそれらの類縁体をロジウム二核骨格へ直接配位させたアンカー型ロジウム二核錯体を開発し、水素発生能の調査・水素発生メカニズムの解明を行った。本錯体の水素発生効率は、同様の金属錯体を基盤とした反応システムの中で世界最高クラスであることを明らかにした。アンカー型ロジウム二核錯体についても水素発生機構を明らかにする為に CV 測定及び DFT 計算を行った所、Half-Paddlewheel 型ロジウム二核錯体とは異なり、三電子還元機構で水素発生を行う事を確認した。より詳細な機構を調査する為に、DFT 計算によって酸化還元電位、酸解離定数(pKa)及びスピン密度を算出した結果、CV から得られた三電子還元機構と DFT 計算で得られた結果は矛盾が無い結果となり、実際には配位子→金属→金属の順で錯体が還元され、ロジウム二核部位の $\sigma^*(Rh_2)$ 軌道に電子が入る事が水素発生の必要条件である事が確認できた。

第五章では、これまでに報告例が皆無であった 1,4-di(4-pyridyl)benzene を架橋配位子とする配位高分子錯体の開発とその単結晶 X 線構造解析に世界で初めて成功した例について論じた。配位高分子錯体に使用した銅イオンの価数は二価の d^9 電子配置で常磁性であり、Cu-Cu 間に反強磁性的相互作用を形成している事を磁化率測定によって明らかにした。

本博士論文研究によって、(1)配位高分子錯体の架橋配位子に構造柔軟性を有する配位子を使用する事で特異な構造・性質を有する配位高分子錯体の開発に成功し、(2)高効率に水素発生を行う事が可能なロジウム二核錯体の開発・水素発生機構の解明、高活性な水の光還元反応システムの構築に成功した。