

氏名	三橋 了爾
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第4965号
学位授与の日付	平成26年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Syntheses, Structures and Properties of Novel Transition Metal Complexes with 2-(1,3-Diazacycloalken-2-yl)phenolates or Their Precursors (2-(1,3-ジアザシクロアルケン-2-イル)フェノラトまたはその前駆体を配位子とする新規金属錯体の合成, 構造および性質)
論文審査委員	准教授 鈴木孝義 教授 黒田泰重 教授 石田祐之 教授 喜多雅一

学位論文内容の要旨

本論文では、配位子内に N-H 結合を有する金属錯体を合成し、その N-H 部位に由来する特徴的な結晶構造、物性および反応性について調査した。Chapter I においては、2-(1,3-ジアザシクロアルケン-2-イル)フェノラト類を配位子とするルテニウム錯体を合成し、その N-H 結合の解離を引き金とする配位子の多電子酸化反応を見いだした。Chapter II では、N-(アミノアルキル)サリチルアミダト(2-)類を配位子とするコバルト錯体において、N-H をドナー、非配位のアミダト-O 原子をアクセプターとする水素結合を利用し、分子間の立体選択的な認識能について調査した。

Chapter I: 2-(2-イミダゾリニル)フェノラトまたは 2-(1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)フェノラト(それぞれ Himn^- および Hthp^-) を配位子とする $[\text{Ru}(\text{O}-\text{N})(\text{bpy})_2]^{m+}$ ($\text{O}-\text{N} = \text{Himn}^-$ or Hthp^- ; $\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジン) 型錯体を合成し、その結晶構造および反応性を明らかにした。これらの配位子を用いた Ru^{III} 錯体と塩基の反応では、 Ru^{III} 中心の不均化反応に伴い配位子の酸化反応が起こった。その結果、 $[\text{Ru}(\text{Himn})(\text{bpy})_2]^{2+}$ では Himn^- の 2 電子酸化によってイミダゾリニル基がイミダゾラト基に変換されることがわかった。一方、 $[\text{Ru}(\text{Hthp})(\text{bpy})_2]^{2+}$ においては Hthp^- の 4 電子酸化反応が進行し、テトラヒドロピリミジル基がピリミジル基に変換されることが明らかになった。また、これらの興味深い芳香族化反応は、塩基存在下で電気化学的な Ru^{II} 錯体の酸化によっても進行することがわかった。

Chapter II: N-(アミノアルキル)サリチルアミダト(2-)類($\text{A}-\text{B}-\text{C}^{2-}$)を配位子とする $[\text{Co}(\text{A}-\text{B}-\text{C})_2]$ 型錯体を合成し、その溶存構造、結晶構造および水素結合相互作用について調査した。*mer* 型錯体の結晶中では、分子間に 2 重水素結合を生じることで互いのキラリティーを認識していることがわかった。さらに、アミン-アミダトキレートにキラリティーを導入した場合のジアステレオ選択性と水素結合についても評価した。キラル部位としてメチル基を導入した場合、生成するジアステレオマーに選択性は見られなかったが、1,2-*trans*-シクロヘキシレンをアミン-アミダト間に導入した場合、溶液中では特定のジアステレオマーを選択的に生成することがわかった。しかし、結晶中では別のジアステレオマーのみが観測された。これは形成される 2 重水素結合が金属中心のキラリティーだけでなく配位子のキラリティーも認識するためであると示唆された。

論文審査結果の要旨

三橋了爾は、最初に配位子内にN-H結合を有する金属錯体に一般的に期待される機能性について紹介した後、本学位論文の Chapter II に記載した*N*-(アミノアルキル)サリチルアミダト(2-)類を配位子とするコバルト(III)錯体のキラル認識について説明した。ついで、金属錯体中で起こるプロトン共役電子移動 (PCET) 反応の重要性とその設計戦略を概説し、前述の配位子の環化誘導体である2-(2-イミダゾリニル)フェノラト (Himn^-) と2-(1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)フェノラト (Hthp^-) およびそれらの酸化誘導体を用いたルテニウム錯体の合成、結晶構造解析、塩基との反応、酸化反応を順に説明した。 Himn^- および Hthp^- の Ru^{III} 錯体と塩基の反応では、 Ru^{III} 中心の不均化反応に伴い配位子の酸化反応が定量的に起こり、 Himn^- のイミダゾリニル基は2電子酸化によってイミダゾラト基に変換された。一方、 Hthp^- 錯体では4電子酸化が進行し、テトラヒドロピリミジル基がピリミジル基に変換されることを明らかにした。これらの興味深い芳香族化反応が、塩基存在化で電気化学的な Ru^{II} 錯体の酸化によっても起こることを見出し、さらに電気化学的手法により、この特異な反応がPCET過程で起こっていることを証明した実験を紹介した。最後に、本研究をまとめて、今後の展望としてPCETを積極的に利用した金属錯体上での水の酸化反応について、その可能性を言及した。

この発表を受けて、以下の口述試験を行った。

1. 錯体に目的の機能を生み出すための金属イオンおよび(共存)配位子の設計指針について
2. 金属錯体中の配位子部分の結合距離と π 共役の程度の関係について
3. 本研究の成果を今後の課題である水の酸化に応用する場合の課題について

以上の質問に対して、三橋了爾は適切に回答し、博士(理学)にふさわしいと判定した。