

論 文 要 旨

論 文 題 目

新規なマルチレドックス系四核金属錯体の合成と物性評価

複数個の遷移金属イオンを直接、もしくは間接的に連結・集積化した多核金属錯体は、錯体構造と金属イオンの相互作用を反映し、特異的な電子状態、物性、反応性の発現が期待される。中でも、分子内にレドックス活性な配位子を組み込んだ多核金属錯体では、1) 金属の酸化還元に伴う混合原子価多核系の創出、2) 配位子中心へのラジカル生成に伴う多スピン系の生成、さらに配位子と金属イオンのレドックスギャップに依存して3) 分子内電子移動と原子価互変異性現象の発現、等の興味深い性質が期待される。本研究では、大環状配位子内部を反応場として利用する「環内金属集積化法」を開発し、金属イオンから形成される宿主性空孔にキノン誘導体を結合させた新規マルチレドックス系四核金属錯体の合成法を一般化することに成功した。

配位子には、大環状配位子($H_2L_1 \sim H_2L_4$)及びEnd-Off型配位子(HL_5)の5種類を用いた。各々の配位子に対し2価の遷移金属イオン[$Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$]、クロラニル酸イオン(CA^{2-})を反応させると、2つの CA^{2-} ユニットが分子内でスタッキングした $[M_4(L)(CA)_2]^{2+}$ 及び $[M_4(L_5)_2(CA)_2]^{2+}$ を与えた。架橋性配位子に H_2CA 以外のヒドロキシベンゾキノン誘導体($DHBQ$, H_2BA)を用いても同形の錯体を与えることをX線結晶構造より確認している。

得られた全ての錯体は、金属イオンおよび CA^{2-} ユニットを由来とする多段階酸化還元挙動を示した。還元過程は、金属イオンよりも架橋ユニットが優先し、その二電子還元体は比較的安定であることがESRより観測された。このことは外部刺激により金属イオンから配位子上に電子移動が起きた場合、ラジカルペアの生成により逆反応が阻害される可能性を示唆しており興味深い。このようなアニオンラジカルペアを報告した例は本研究が初めてである。

氏 名 吉 野 敦

(様式第5-2号)

平成15年2月19日

琉球大学大学院

理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査氏名 比嘉 辰雄

副査氏名 安里 英治

副査氏名 大森 保

副査氏名 渡久山 章



学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学	氏名 吉野 敦	学籍番号 998558B
指導教官名	比嘉 辰雄		
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	
論文題目	新規なマルチレドックス系四核金属錯体の合成と物性評価		
<p>審査要旨（2000字以内）</p> <p>本論文は、金属イオンを4個捕捉することを目的として合成された大環状配位子を用いて新規な集積型四核金属錯体を合成し、それらの構造、性質について詳細に述べたものである。</p> <p>4個以上の金属核数をもつ集積型錯体の合成法は、これまで偶然性に頼る one pot 反応が主流であった。この研究では有機化学的手法を用いてあらかじめ四核形成用の配位子を設計合成し、安定な大環状配位子として単離している点が特徴である。</p>			

(次頁へ続く)

審査要旨

その後、金属イオンとの反応を経て目的とする集積型構造にアプローチしている。配位子に捕捉された4個の金属イオンから形成される空間を「宿主性空孔」としての反応場に見立て、そこへ「外因性ゲスト」としてキノン誘導体を結合させる手法はこれまでに例を見ないもので、「環内金属集積化法」という新しい概念を提案している。大環状配位子（4種類）、金属イオン（4種類）、キノン誘導体（3種類）の組み合わせを変えても、常に同様な組成と構造を持つ錯体群が形成される事実は、この手法の有効性が実験的に証明された見て良いであろう。

本研究では全部で26種の新規化合物を合成しているが、そのうち12種の錯体について単結晶 X 線回折法により分子構造を決定している。いずれも大環状配位子内に結合した4つの金属イオンに対し、 π - π スタックした2つのヒドロキシベンゾキノン誘導体 (XA^2) が分子内架橋基として作用し、 $[M_4(L)(XA)_2]^{2+}$ で表される骨格構造をもつ錯体である事が明らかにされている。XA ダイマーの架橋機能は過去に1例だけ報告されているが、ジアニオンダイマー ($2 \times XA^2$) としての架橋機能は本研究が世界で最初の例である。四核金属錯体の性質については、特に電気化学的手法によって詳細に検討されている。遷移金属四核錯体においては、金属イオンの酸化過程に加えて架橋ユニットである XA ダイマーの還元過程も観測され、マルチレドックス型錯体としての挙動が現れている。酸化種の特定は困難であったが、還元種については電解 ESR 法によりその挙動が明らかされ、XA ダイマーが段階的に還元されて安定なラジカルペアーを形成する事、さらにその安定性が錯体構造に基づく事を詳細に議論している。また、銅四核錯体については、低温磁気特性に基づき反強磁性的挙動が見られる事を明らかにするとともに、錯体の分子構造から相互作用のメカニズムについて考察を行っている。

本論文で明らかにされた錯体構造はこれまでに例を見ないユニークなものである。錯体の特異なマルチレドックス機能や磁氣的挙動が、錯体構造と密接に関連している点を考慮すれば、本論文の学術的意義は極めて高いと言えよう。よって、本論文の内容が、学位（博士）論文としての基準を十分に満たしていると判断した。