

一酸化炭素を用いた有機金属化学気相蒸着用ポリカーサおよび[NiFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体の開発

安藤, 達也

<https://doi.org/10.15017/1500674>

出版情報：九州大学, 2014, 博士(工学), 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 安藤 達也

論 文 名 : 一酸化炭素を用いた有機金属化学気相蒸着用プリカーサおよび[NiFe]
ヒドロゲナーゼモデル錯体の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

一酸化炭素 (CO) は、有害なガスであるが、生体系および人工系における様々な化学反応において、基質や配位子として重要な役割を果たしている。CO を配位子に有する金属錯体は、特徴的な性質を示し、有機金属化学気相蒸着 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) などの電子材料分野や、金属酵素の活性中心配位子などに用いられる。しかしながら、次世代の電子デバイスへの利用を考えた際に、既存の MOCVD 用カルボニル錯体では性能が不十分であり、より微細化した半導体デバイスに求められる三次元的に複雑な構造の薄膜形成は困難である。CO を活性中心配位子に有する酵素として [NiFe]ヒドロゲナーゼがあげられる。[NiFe]ヒドロゲナーゼは、 H_2 の酸化反応を触媒する酵素であり、酵素機能解明を目指し、モデル錯体を用いた研究が行われているが、その H_2 活性化メカニズムに関しては、解明が不十分である。このような、人工系および生体系における様々な、「CO を配位子に有する金属錯体」に関する研究を行うことで、新規電子材料の開発、酵素機能の解明、さらには生体を模倣した人工触媒の開発に寄与できると考えられる。本論文では、CO を配位子に有する金属錯体を用いた新規 MOCVD 用ルテニウムカルボニル錯体の開発、および CO を活性中心配位子に有する [NiFe]ヒドロゲナーゼの機能解明を志向したモデル錯体の開発を行った。以下に各章の概要を示す (図 1)。

第 2 章では、新規 MOCVD 用プリカーサとして CO を配位子に有するルテニウム錯体を合成し、ルテニウム膜の製膜を行った。TG-DTA などの分析により、本研究で開発したプリカーサは、飽和蒸気圧が高く、分解点、低融点が高いといった MOCVD のプリカーサとしては理想的な性質を有していることを明らかにした。このような理想的な性質を有するルテニウムカルボニル錯体を用いることで、アスペクト比 (溝の深さ/溝の内径) 40 : 1 という、非常に深い溝を有する SiO_2/Si 基板上に、膜厚の均一なルテニウム膜を形成することに成功した。ルテニウム膜の膜厚の均一性は、走査型電子顕微鏡観察により確認し、溝の上部から底部にかけて、比較的膜厚が均一なルテニウム膜が形成できていることを確認した。また、X 線光電子分光、原子間力顕微鏡観察、X 線回折法などの表面分析法により、形成したルテニウム膜は、不純物の少ない平滑な膜であり、DRMA キャパシタ電極などへの応用に適していることを明らかにした。本研究の成果は、MOCVD を用いてルテニウム膜を製膜した研究の中で、最も高いアスペクト比の溝を有する基板上に薄膜を形成した例である。本研究で開発した MOCVD プリカーサは、小型化、微細化が進む次世代の電子デバイス材料として有望であると考えられる。

第 3 章では、[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心配位子 CO の *trans* 位の配位座 X と、X の *cis* 位に位置する Ni イオン上の配位座 Y が H_2 活性化に与える役割を評価するために、(Ni-SIr)₁ モデルの合成を行い、その H_2 との反応性を評価した。[NiFe]ヒドロゲナーゼの (Ni-SIr)₁ 状態は、X の位置にヒドロキシル基、Y の位置に空配位座を有する。本研究で合成した (Ni-SIr)₁ 状態のモデルである NiRu

錯体の構造は、X線結晶構造解析により明らかにした。その結果、(Ni-SIr)₁状態と同様に、ヒドロキシル基が、Ni イオンと Ru イオンを架橋しており、Ni イオンには架橋ヒドロキシル基の *cis* 位の位置に硝酸イオンが配位していることを明らかにした。硝酸イオンは容易に脱離できる配位子であるため、この配位座を(Ni-SIr)₁状態と同様の空配位座 Y と見なすことができる。(Ni-SIr)₁モデル錯体と H₂ の反応性を調べた結果、H₂ とは反応しないことが明らかとなった。一方、ヒドロキシル基がプロトン化し生成するアクア錯体は、H₂ を活性化することができる。このアクア錯体においては、Ni と Ru イオンの間の X の位置に、非常に脱離しやすく、空配位座とみなせるアクア配位子が存在している。これらの結果より、活性中心配位子 CO の *trans* 位に存在する、Ni と Fe の間の空配位座 (X) が、H₂ 活性化において特に重要であると考えられる。本研究の成果は、Ni と Ru 間の架橋ヒドロキシル基と、その *cis* 位に位置する Ni イオン上の空配位座の両方有する(Ni-SIr)₁モデルを、初めて合成した例である。本研究で得られた知見は、酵素機能解明につながるだけでなく、より高性能な H₂ 活性化触媒の開発に寄与しうると期待できる。

本研究で開発した、ルテニウムカルボニル錯体は、それ自身が優れた性能を有する MOCVD 用プリカーサであるだけでなく、本研究の知見を活用することで、次世代の半導体デバイスに求められるような、高アスペクト比の溝を有する基板への製膜に適した、CO を配位子に有するプリカーサの、より一般的な分子設計指針の確立につながると期待できる。また、[NiFe]ヒドロゲナーゼの(Ni-SIr)₁状態のモデル研究から得られた知見は、[NiFe]ヒドロゲナーゼの H₂ 活性化メカニズムに対して、新しい知見を与えると考えられる。また、酵素機能解明にとどまらず、より効率的に H₂ 活性化を行うための人工触媒開発に新たな知見を与えられる、生体を模倣した人工触媒の燃料電池触媒への応用に寄与しうると考えられる。このように、本論文の研究成果が、CO を配位子に有する金属錯体が用いられる、人工系の電子材料開発、および生体系の酵素機能解明に貢献することを期待する。

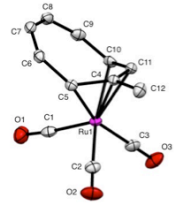
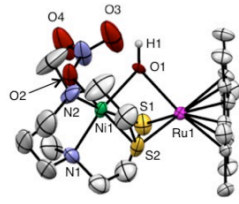
| CO | |
|--|--|
| 人工系 | 生体系 |
| Chapter 2 | Chapter 3 |
| 電子材料開発 | 酵素機能解明 |
|  <p>Dalton Trans. 2012, 41, 1678-1682.</p> <p>MOCVD用プリカーサとしてのルテニウムカルボニル錯体の開発</p> |  <p>J. Organomet. Chem. in press (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2014.09.025)</p> <p>[NiFe]ヒドロゲナーゼの(Ni-SIr)₁モデル錯体の開発</p> |

図 1 本論文の結果の概略. MOCVD 用プリカーサとしてのルテニウムカルボニル錯体の開発 (第 2 章) および CO を配位子に有する[NiFe]ヒドロゲナーゼの(Ni-SIr)₁モデル錯体の開発 (第 3 章).