

Systematic Synthesis and Properties of Coordination Cluster Using β -Diketone-Based Ligand

都地, 恭弘

<https://doi.org/10.15017/1931706>

出版情報 : Kyushu University, 2017, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名	都地 恭弘			
論 文 名	Systematic Synthesis and Properties of Coordination Cluster Using β -Diketone-Based Ligand (β -ジケトン型配位子を用いた多核クラスター錯体の系統的合成と物性)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学 先導物質化学研究所	教授	佐藤 治
	副 査	琉球大学	教授	安里 英治

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

複数の金属イオンが、N, O, S など架橋されて集積した化合物群は、Coordination Clusters (CCs, 多核クラスター錯体) と呼ばれ、複数の金属イオンを電子源とした多電子移動能や触媒能、金属イオン間の相互作用に起因する特異な磁気挙動など、その多様な集積構造に因る特徴的な性質を示す。光合成系 II の活性中心である Mn_4CaO_5 クラスターや金属酸化物および水酸化物は複数の金属イオンが酸素によって架橋された構造を有し、これらの化合物は水からの酸素発生触媒として機能する。そのため、酸素架橋多核クラスター錯体はこのような化合物の構造モデルとなる上に、機能モデルとしての高い触媒能の発現も期待される。多核クラスター錯体の物性は、金属イオン同士の相互作用や集積構造に大きく依存するため、系統的な合成による構造と物性の相関の評価が高機能化に不可欠である。本論文は、多様な合成展開が可能でかつ多核構造の構築に有効な β -diketone 型配位子を用いた多核クラスター錯体の系統的な合成、および多核クラスター錯体の構造と酸化還元特性並びに磁気特性との相関を検討した研究成果をまとめたものである。各章の内容及び審査結果について以下に示す。

第一章では、非対称な直線型多座配位子 H_2Ln ($n = 1 - 4$; $H_2Ln = 6$ -acetoacetyl-2-pyridinecarboxylic acid 及びその誘導体) を用いて新規ヒドロキソ架橋九核錯体 $[M_9(Ln)_6(OH)_6(sol)_6]$ (M_9Ln , $M = Ni, Co$) を系統的に合成し、その電気化学特性を評価した。単結晶 X 線構造解析より、 M_9Ln の構造が、7つの金属イオンが6つの OH^- 架橋により集積した七核コア $[M_7(OH)_6]^{8+}$ を2つの単核ユニット $[M(Ln)_3]^{4+}$ が挟み込んだ [1-7-1] 型の特異な構造であることを明らかにした。 Ni_9Ln の電気化学特性評価では、七核コアの中央の $Ni(II)$ の一電子酸化を確認し、配位子への置換基の導入により配位環境を歪ませることで、酸化還元電位が負電位側にシフトすることを見出した。また、 Co_9L1 では二つの酸化波が観測され、化学的に酸化によって得た一電子および三電子酸化体の構造解析により、これらの酸化波がそれぞれ、中央の $Co(II)$ および両端の二つの $Co(II)$ 由来である事を明らかにした。 Co_9Ln の場合は、配位子への電子供与基の導入によって、両端の $Co(II)$ 由来の酸化電位を制御できた。本研究では、新規ヒドロキソ架橋九核錯体の系統的合成法を確立し、その酸化還元過程を解明と酸化還元電位の制御に関して価値ある成果を挙げた。

第二章では、配位子に 2-acetoacetylpyridine (HL5) を用いることで、新規ヒドロキソ架橋七核錯体 $[Fe^{III}Fe^{II}_6(L5)_6(OH)_6](PF_6)_3$ (Fe_7L5) の合成に成功し、その電気化学特性を評価した。更に、電気化学特性の制御を目的として、 Fe_7L5 における複数の $Fe(II)$ を他の 3d 金属に置換したヘテロメタル錯

体 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}_6(\text{L5})_6(\text{OH})_6](\text{PF}_6)_3$ ($\text{FeM}_6\text{L5}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)、及び $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Zn}_3(\text{L5})_6(\text{OH})_6](\text{PF}_6)_3$ ($\text{Fe}_4\text{Zn}_3\text{L5}$) を合成した。単結晶 X 線構造解析より、 $\text{Fe}_7\text{L5}$ が 1 つの $\text{Fe}(\text{III})$ イオンの周囲に 6 つの $\text{Fe}(\text{II})$ イオンを配置した構造を有し、全ての $\text{Fe}(\text{II})$ イオンは 6 つの OH^- 架橋により $\text{Fe}(\text{III})$ イオンと結合して平面状に集積した edge-sharing octahedra 型の七核クラスターを形成していることを明らかにした。 $\text{Fe}_7\text{L5}$ の電気化学特性評価では、中央の $\text{Fe}(\text{III})$ 由来の一電子酸化還元波と、 $\text{Fe}(\text{II})$ 由来の二電子酸化還元波に加えて複数の酸化波を観測した。レドックス不活性な $\text{Zn}(\text{II})$ イオンを導入すると、これらの酸化還元波の数が減少し、配位環境の変化に起因する正電位シフトが観測された。更に、 $\text{FeM}_6\text{L5}$ では、全ての錯体において中央の $\text{Fe}(\text{III})$ 由来の酸化還元波が観測され、 $\text{Fe}(\text{III})$ の配位環境の歪みが大きくなるほど正電位側にシフトすることを明らかにした。本研究では、edge-sharing octahedra 型の七核クラスター錯体の系統的合成に成功し、さらに異種金属イオンの導入によるヘテロメタル七核クラスター錯体への展開と酸化還元挙動の制御に関して優れた成果を挙げた。

第三章では、二種類の集積構造を有する一連の多核クラスター錯体、 $[\text{M}_9(\text{Ln})_6(\text{OH})_6(\text{sol.})_6]$ (M_9Ln , $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$)、及び $[\text{Ni}_7(\text{L5})_6(\text{X})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{Ni}_7\text{L5}_\text{X}$; $\text{X} = \text{OH}, \text{OMe}, \text{N}_3$) を系統的に合成し、その磁気特性を評価した。 M_9Ln は、2 つの三核コアが 1 つの $\text{M}(\text{II})$ イオンとヒドロキソ架橋で連結した corner-sharing tetrahedral 型の七核クラスターを有している。一方、 $\text{Ni}_7\text{L5}_\text{X}$ は 1 つの $\text{Ni}(\text{II})$ が X 架橋により 6 つの $\text{Ni}(\text{II})$ に結合して囲まれた、edge-sharing octahedra 型の七核クラスターを形成している。 M_9Ln の磁化率の温度依存性の解析から、反強磁性的に相互作用している三核クラスターが、中央および両端の金属イオンとそれぞれ強磁性的、反強磁性的に相互作用していることを明らかにした。edge-sharing octahedra 型錯体の磁化率の温度依存性の解析から、中央の $\text{Ni}(\text{II})$ と周辺の $\text{Ni}(\text{II})$ 間には強磁性的相互作用が働き、周辺の 6 つの $\text{Ni}(\text{II})$ の間の相互作用は架橋イオンにより制御できることを見出した。架橋イオンを N_3^- にすると、end-on 型 N_3^- 架橋を介して全ての $\text{Ni}(\text{II})$ 間の相互作用を強磁性に制御した結果、全スピン多重度を大きくすることで、8 K 以下で単分子磁石様の遅い磁気緩和現象の発現に成功した。本研究は、corner-sharing tetrahedral 型九核クラスター錯体、および edge-sharing octahedra 型の七核クラスター錯体における、複数の異なる経路を含む磁氣的相互作用と構造の相関を明らかにし、架橋イオンによる磁気挙動の制御指針を与える重要な成果である。

以上の結果は、精密かつ系統的な化合物合成により見出されており、多核クラスター錯体を用いた酸化還元触媒や単分子磁石の高機能化において極めて重要な設計指針を与えるものであり、卓越した研究業績を認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。