

# 論文審査の結果の要旨

氏名 水野克哉

本論文では、メソ位を内向型ポリピリジンで修飾した新規ポルフィリンおよびそれらの金属錯体の合成と物性について述べられている。5章からなり、第1章においては、研究の背景および本論文の研究目的、第2章はテルピリジン修飾ポルフィリンおよびそのルテニウム錯体の合成と電子物性、第3章はビピリジン修飾ポルフィリンおよびその銅錯体の合成と磁気物性、第4章は二核錯体の合成とキャラクタリゼーション、第5章では結論として、研究成果のまとめと展望について述べられている。以下それぞれの章の概要を述べる。

第1章では、本論文の研究の基盤となるこれまでの研究の概説として、ポルフィリン（フリーベースおよび金属ポルフィリン）の構造、化学、合成、電気化学的性質についての特徴をまとめ、本研究では、メソ位を内向型ポリピリジンで修飾したポルフィリンおよびそれら金属錯体がユニークな物性および化学的性質を示す可能性をもつ新規な化合物であり、その合成と物性を明らかにすることを目的とすることを述べている。

第2章では、新規テルピリジン修飾ポルフィリン  $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpy}$  およびそのルテニウム錯体  $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  の合成と電子物性について述べている。 $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpy}$  は 2-アミノ-6-メチルピリジンから5工程で合成した 6-ホルミル-2,2':6',2''-テルピリジン から Adler 法に従って合成し、さらにルテニウムを導入して、 $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  を得た。 $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  の電子スペクトルの温度変化において、ポルフィリンカチオンラジカルに帰属される幅広い吸収が 650 nm あたりに観測され、この吸収帯と 460 nm の MLCT ( $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow$  テルピリジン部位) の吸収帯が温度上昇とともに強度が減少していくことを見出した。この変化は可逆的であり、高温域で  $\text{Ru}^{\text{III}}$ —中性ポルフィリンの電子状態がより安定であることが示された。 $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  の固体状態、7.0 K での ESR スペクトルにおいては、側鎖テルピリジン部位に導入した low-spin  $\text{Ru}^{\text{III}}$  による axial pattern ( $g_1 = 2.36, g_2 = 2.21, g_3 = 1.85$ ) が観測され、さらにその上に重なるようにポルフィリンカチオンラジカルと帰属できる非常に鋭いシグナル ( $g = 2.00$ ) が観測できた。結論として、 $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  の電子状態は分子内電子移動を介した、 $\text{Ru}^{\text{III}}$ —中性ポルフィリンと  $\text{Ru}^{\text{II}}$ —ポルフィリンカチオンラジカルの間での特異な熱平衡にあることを明らかにした。

第3章では、新規ビピリジン修飾ポルフィリン  $\text{por}(\text{H}_2)\text{bpy}$  およびその銅錯体  $\text{por}(\text{H}_2)\text{bpyCu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{OH})$  の合成と磁氣的性質について述べている。 $\text{por}(\text{H}_2)\text{bpy}$  は

上記と同様、2-ホルミル-6,2'-ビピリジンから合成し、さらに側鎖ビピリジン部位に銅イオンを導入して、 $\text{por}(\text{H}_2)\text{bpyCu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{OH})$ を得た。 $\text{por}(\text{H}_2)\text{bpyCu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{OH})$ の291 Kでの ESR スペクトルにおいて、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオン ( $d^9$ ) による axial pattern が観測され、そのスペクトル解析から、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンは通常の正方平面型に近い構造をとっていることを示した。また axial pattern のシグナルにはそれぞれ9本の超微細構造が重なっていたが、 $\text{bpyCu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  の ESR スペクトルには、ビピリジン部位の2つの窒素原子による超微細構造は観測されなかったことから  $\text{por}(\text{H}_2)\text{bpyCu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{OH})$  の9本の超微細構造はポルフィリン部位の比較的等価な4つの窒素原子 ( $^{14}\text{N}$ , 核スピン量子数  $I=1$ ,  $A_{\text{N}}=1.75$  mT) に由来しており、この結果から  $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンの不対電子が  $\pi$  電子系を介してポルフィリン部位上へも分布している特異なスピン状態を取っていることが示唆された。 $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンはポルフィリン部位との空間的な隣接効果により  $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンの  $d_{x^2-y^2}$  軌道とポルフィリン  $\pi$  電子系との相互作用が立体的に可能になっているものと考察した。

第4章では、ポルフィリンとポリピリジンサイトへの異種金属原子の導入を目的とした研究結果を述べている。まずポルフィリン中心へ遷移金属の選択的導入により、 $\mu\text{-}\{\text{por}(\text{Fe})\text{terpy}\}_2\text{O}$ ,  $\text{por}(\text{Cu})\text{terpy}$  錯体を得た。次に、 $\mu\text{-}\{\text{por}(\text{Fe})\text{terpy}\}_2\text{O}$  二核錯体については terpy 部位への Ru の導入を、その他の金属原子については  $\text{por}(\text{H}_2)\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  錯体のポルフィリン中心へ金属導入を行い、異種金属多核錯体、 $\mu\text{-}\{\text{por}(\text{Fe})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3\}_2\text{O}$  (複核四核),  $\text{por}(\text{Co})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ,  $\text{por}(\text{Ni})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ,  $\text{por}(\text{Cu})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ,  $\text{por}(\text{Zn})\text{terpyRu}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  の合成に成功した。XPS および ESR を用いたキャラクタゼーションを行い、金属の酸化状態等について明らかにした。

第5章では、結論として、新規ポリピリジン修飾ポルフィリン配位子を合成し、それらへの選択的な金属導入ができる合成法を確立したこと、特に側鎖ポリピリジン部位にのみ金属が配位した分子において、金属サイトとポルフィリン環の電子相互作用に基づく特異な電子状態を明らかにしたことを述べ、今後の研究展開についての考えを付記している。

以上、本論文は、論文提出者が創製したメソ位を内向型ポリピリジンで修飾した新規ポルフィリンの物性において興味深い挙動を見だし、錯体化学、機能性分子の開発研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第2-4章は西原 寛、栗原正人、高木 繁との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。