

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 今野 陽介

本論文は4章からなり、第1章は導入説明、第2章はビス(*o*-フェニレンジアミン)白金錯体のpH依存色変化現象の解析、ならびに、ビス(*o*-セミベンゾキノンジイミン)白金錯体のpH依存酸化還元反応に関する研究、第3章は、ビス(*o*-フェニレンジアミン)白金錯体の種々の塩、ビス(*o*-セミベンゾキノンジイミン)白金錯体、および、ビス(*o*-セミベンゾキノンジイミン)白金錯体の一電子酸化体の塩化物、臭化物の結晶構造に関する研究が述べられている。第4章は全体の結論が述べられている。

第1章では、「酸化還元活性配位子」の説明と研究背景、プロトン関与型「酸化還元活性配位子」を有する金属錯体への着想の経緯、ならびに白金錯体を選択した理由を述べた後、研究の目的が述べられている。

錯体化学の分野での重要なテーマの1つとして、金属錯体の酸化還元反応があげられるが、それは、有機金属化学、触媒化学、金属イオンが関与した生体内反応等と関連し、以前よりまた今日においても研究が盛んに行われているテーマである。金属錯体の酸化還元反応は通常、金属サイトが担うが、「酸化還元活性配位子」と分類される配位子を有する金属錯体では、錯形成が維持されたまま、配位子サイトにおいても酸化還元反応が起こるという特徴を示す。電子的性質を担う金属錯体のHOMO-LUMOギャップは、通常、金属イオンのd電子軌道主体で構成される。「酸化還元活性配位子」は π 電子系を持ち、「酸化還元活性配位子」を有する金属錯体では、 π 系の狭いギャップがd系のギャップと重なることから、配位子サイトの酸化還元過程が起こる。そのため、電子の出入りや、電子状態が多様となり、原子価互変異性、分子性高伝導体形成等、興味深い性質、機能が出現する。

このような背景の下、論文提出者は、*o*-フェニレンジアミンを配位子源とした金属錯体では、プロトン(水素イオン)の脱着も関与した電子状態変化(酸化還元過程)を引き起こせる系を構築することが可能であると指摘した。これは、多くの研究例がある、酸素(O)やイオウ(S)を配位原子とした「酸化還元活性配位子」では、脱プロトン化した状態でのみ金属イオンに配位するのに対して、比較的研究例の少ない、窒素(N)を配位原子とする*o*-フェニレンジアミン配位子では、脱プロトンしていないアミンのまま配位した金属錯体が知られているためであり、丁寧な文献調査に基づく着想である。また、脱プロトン化した状態としていない状態の両方のビスキレート錯体が独立にすでに知られていることから、プロトンが関与した酸化還元過程を実現できる可能性のある金属錯体の第1候補として、白金錯体を取り上げている。

論文提出者は、対象としたビス(*o*-フェニレンジアミン)白金錯体がpHに依存した色変化を示すことを発見したことから、本論文で、その現象の全容の解明を行い、現象がpHに依存する原因をつきとめることを目指した。pHに依存する、すなわち、

プロトン濃度に依存する色変化現象は、プロトン関与型酸化還元活性配位子含有錯体が目指すプロトンの関与した酸化還元過程ではないかと当初期待されるものであったが、結果的には異なっており、予想外の新しい pH 依存酸化還元過程の発見に至った。これらの成果が、第 2 章に述べられている。また、酸化還元過程の各段階で得られた白金錯体のプロトン化・酸化状態について構造的な変化の解明も目指した。この成果は第 3 章に述べられている。

第 2 章では、最初に、ビス (*o*-フェニレンジアミン) 白金錯体の高純度での単離、結晶化を検討している。これは文献情報からこの錯体が混合物でしか得られていないことが明らかなので、変化過程を追跡するには不都合なためである。丁寧な条件検討とその実践で、不純物のない単結晶化に成功し、第 3 章で述べる構造解析を含めた同定を行った。次に、この錯体が高純度な無色の結晶で得られたことから、その水溶液が pH に依存して色変化する現象を発見しており、その経緯が述べられている。さらに、緩衝溶液を用いた詳細な実験を行い、pH の閾値を明らかにし、生成物や析出物の同定を行い変化 (反応) の全容を明らかにした。すなわち、ビス (*o*-フェニレンジアミン) 白金錯体は、pH が 2.1 より小さいとき変化しないが、大きい場合、脱プロトン化と酸化が起こり、pH が 4.6 より大きい場合はビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体まで変化し、中間領域の pH2.1–4.5 では、さらに酸化されたビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体一電子酸化体になることを明らかにした。加えて、この過程で生じる一電子酸化体が、ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体を電気化学的に酸化してできる化学種と同等であることを分光電気化学の手法で確認した。最後に、pH 依存色変化現象の全容が明らかになったことから、現象が pH に依存する原因について検討している。pH が 4.5 より小さい酸性側では、ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体が一電子酸化を受けることが、現象が pH に依存する原因であることを指摘した上で、ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体とその一電子酸化体の酸化還元過程について、化学反応式上プロトンが関与していないにもかかわらず、酸により酸化が起こり、塩基により逆の還元が起こること実験的に実証した。これは一種の pH 依存酸化還元反応であるが、その過程に見かけ上プロトンが関与していない点で特異である。

第 3 章では、酸化還元過程の各段階で得られた白金錯体、すなわち、ビス (*o*-フェニレンジアミン) 白金錯体の種々の塩、ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体、および、ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体の一電子酸化体の塩化物、臭化物に対して行った単結晶 X 線構造解析から、各錯体のプロトン化・酸化状態の構造的変化について検討している。ビス (*o*-フェニレンジアミン) 白金錯体各塩では、各塩の錯体分子の構造に大きな違いは見られず、配位結合ならびに配位子の各結合距離の比較から配位子のプロトン化・酸化状態は、ジアミン配位子の状態であることを明らかにした。ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体については、文献情報に不確かな部分があったため、単結晶を作成して再解析を行うことにより、十分な精度で配位子がセミキノンジイミン配位子であることを確認した。ビス (*o*-セミベンゾキノンジイミン) 白金錯体の一電子酸化体 (塩化物、臭化物) については、1 価陽イオンの白金錯体単核ユニットが非架橋型の二量体構造を形成していることを明らかにした。配位結合ならびに配位子の各結合距離から、配位子がセミキノンジイミンとそ

の一電子酸化されたキノンジイミンの中間状態であること、すなわち、一電子酸化が配位子で起こっていること、また、白金イオンに2つ結合している配位子に有意な構造上の差はなく、配位子の電子状態について class III の混合原子価状態であることを明らかにした。

論文提出者は、プロトン関与型酸化還元活性配位子を有する白金錯体系について、新しい pH に依存した色変化現象を発見し、変化の全容解明を行い、現象の pH 依存の原因を明らかにした。また、一連の錯体、配位子の各プロトン化・酸化状態の変化を構造的に明らかにした。この研究は、反応性に富み混合物になりやすい（不純物を含みやすい）という点で扱いづらい酸化還元活性配位子を有する金属錯体を、丁寧な条件検討とその実践で高純度に単離したことによって、pH 依存色変化現象を発見したこと、その現象の詳細な検討により、見かけ上プロトンが関与しない酸化還元過程が酸、塩基により可逆に変化するというまったく未知の反応を見出したことで価値がある。プロトン関与型酸化還元活性配位子錯体という着想の有効性を示すとともに、酸化還元活性配位子錯体に新たな酸化還元反応の舞台を用意した。以上のような点で、この研究は高く評価され、博士（学術）の学位を授与するに十分な成果をあげたといえる。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。