

論文審査の結果の要旨

氏名 塚田 学

本論文は 5 章と付録からなっている。第 1 章は研究の背景と目的、第 2 章はジチオラト架橋異種金属三核クラスター錯体と二核錯体の構造、二核錯体生成機構の検討、第 3 章はトリフェニレンヘキサチオールを用いた金属原子の二次元集積化による π 共役環状三核錯体の合成と物性の解明、第 4 章ではメタラジチオレン錯体を構成要素に用い三次元に金属原子を集積化させる方法で合成した 9 核クラスター錯体の構造と多電子移動反応、第 5 章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、研究の背景と目的について述べている。金属クラスター錯体は単核錯体では示さない物性を示すことから、幅広い分野で研究されている。しかし、これらの化合物の重要性にも関わらず、クラスター錯体の複雑な構造のために望みの化合物を得ることは困難である。そこで本研究ではクラスター錯体の新しい合成法として、多様な反応性を有するメタラジチオレン環状三核錯体を構成要素として用い、三次元に金属原子を集積化させる合成法の開発を目指した。また、この新しい合成法に用いることできる新規金属間結合生成反応の開発およびメタラジチオレン環状三核錯体の合成も行った。

第 2 章では、ロジウム-タングステン結合生成反応を用いた三核クラスター錯体 $[\text{Rh}_2\text{W}]$ と二核錯体 $[\text{RhW}]$ について述べている。これまでにベンゼンジチオラートの系で研究されている 6 族金属と 9 族金属間の結合生成反応としては初めて二核錯体の生成が確認された。また、三核クラスター錯体 $[\text{Rh}_2\text{W}]$ はルイス酸であるトリフルオロボランにより脱メタル化が進行し、二核錯体 $[\text{RhW}]$ が生成することを発見した。このようなルイス酸による脱メタル化反応は、研究例がほとんど無く興味深い知見である。

第 3 章では、新規 π 共役環状三核錯体の開発について述べている。トリフェニレンヘキサチオールを配位子として、9 族金属原子の二次元集積化により 3 種類の π 共役環状三核錯体の合成に成功した。イリジウム錯体に関しては結晶構造解析に成功し、ボウル上に多少歪んでいるものの、高い平面性を有している。合成された 3 種類のトリフェニレン錯体の分子内金属間相互作用を電気化学測定により測定したところ、類似構造を有する中心骨格がベンゼンヘキサチオールの π 共役環状三核錯体に比べ弱くなっていることを明らかにした。

第 4 章では、ベンゼンヘキサチオール骨格を有する π 共役環状イリジウム三核錯体

を構成要素とし、イリジウム-コバルト間結合生成反応を用いて環状三核錯体上にコバルトユニット[Co₂(CO)₅]を3次元に集積化させる合成法を用いたイリジウム-コバルト9核クラスター錯体[Ir₃Co₆]について述べている。この反応においては生成物として2種類の構造を有するものが考えられたが、結晶構造解析の結果から1種類の構造体のみが得られることを明らかにした。電気化学測定により2段階の混合原子価状態が観測されたことから、還元状態において強い分子内金属間相互作用があることを見出した。この金属間相互作用はDFT計算の結果からコバルトユニット間のものであることを明らかにした。同様の合成法で合成されているコバルト-鉄6核クラスター錯体[Co₃Fe₃]と分子内金属間相互作用について比較すると、[Ir₃Co₆]は相互作用が強くなっている。この理由は、[Co₃Fe₃]のジチオレン環が平面性を失っているのに対し、[Ir₃Co₆]の中心骨格が高い平面性を保持しているためである。

第5章では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文では、クラスター錯体の新しい合成法である金属錯体上への三次元金属原子集積化法による9核クラスター錯体の合成に成功し、この方法がクラスター錯体合成において金属間相互作用、金属原子および結合位置の制御が可能であることを見出した。また、ロジウム-タングステン結合生成反応およびトリフェニレンヘキサチオールを有するπ共役環状三核錯体は三次元金属原子集積化法に応用できると期待される。本博士論文において開発された三次元金属原子集積化法は、これまで困難であったクラスター錯体合成における自由度を高めることに成功しており、錯体化学の分野のみならず、触媒化学や生物化学などの幅広い分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章、第3章は坂本良太、西原寛との共同研究、第4章は柴田祐介、坂本良太、神戸徹也、尾関智二、西原寛との共同研究であり、一部はすで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、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。