博士（理　学）　吉　村　　崇

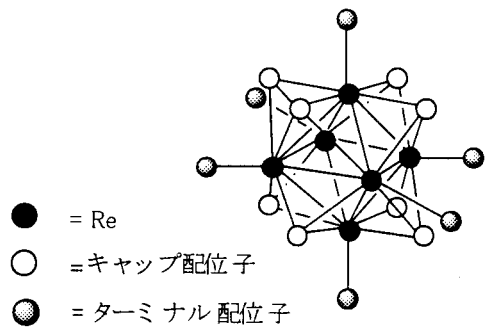
学位論文題名

Synthesis and Properties of Octahedral Hexarhenium Cluster Complexes

（八面体型六核レニウムクラスター錯体の合成および性質）

学位論文内容の要旨

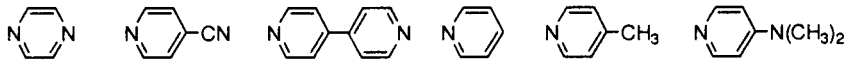
右図に示すような八面体の頂点に 6 ヶの金属イオンが位置し、8ヶのハロゲン化物イオンもしくはカルコゲン化物イオンが各面にキャップ配位した六核錯体は、種々の金属イオン(Cr, Mo, W, Re, Fe, Co)で知られており、多段階の酸化還元能および発光等の極めて興味深い物性をもつものが含まれる。これらの 6 核錯体は1ヶの金属イオンに対して 1 ヶづつターミナル配位部位を持つが、今まで知られている金属イオンでは、その部位に新たな配位子を導入する場合、その数や幾何構造を制御することは極めて困難で、ターミナル配位子が 6 核錯体に与える影響を系統的に研究した例はなかった。六核錯体の中でも、レニウム(III)イオンを中心金属イオンとする錯体は最も研究が遅れていたが、近年、分子性の六核レニウム錯体が合成され、溶液内挙動を調べる道が開かれた。六核レニウム錯体のターミナル部位は適度に置換不活性であることがわかってきており、系統的合成の可能性が示唆されるが、断片的な合成についての報告以外、物性などの報告はなされていなかった。本研究では、様々な配位子の数や立体配置を制御して導入する合成方法を確立し、一連の六核レニウム錯体の物性を系統的に調べることを目的とした。特に酸化還元反応性と光物性に注目した。



研究対象のレニウム錯体

新規 Re^{III}_6 六核錯体の合成

下図に示すピリジン型配位子を用い、その配位子の数および幾何構造を制御してターミナル部位に導入した新規 Re^{III}_6 錯体 $[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_{6-n}(L)_n]^{(4-n)-}$ (n = 2 - 4, L = ピリジン型配位子) を合わせて、19 種合成した。なおピリジン型配位子を2ヶ導入した錯体については、幾何異性体(cis, trans)の分離にも成功した。新錯体は元素分析、各種スペクトル、および 6 種の錯体について単結晶 X 線結晶構造解析を行うことにより同定した。ピリジン型配位子の H_α 部位の ^1H NMR シグナルはその幾何構造に敏感であり、この系において幾何異性体を見分けるのに非常に有用な手段で



pz　cpy　bpy　py　mpy　dmap

ターミナル部位に導入したピリジン型配位子

あることがわかった。

六核レニウム錯体の $Re^{III}_6/Re^{III}_5Re^{IV}$ 過程の酸化還元電位の制御

ターミナル位にピリジン型配位子が導入された錯体のアセトニトリル溶液中での $Re^{III}_6/Re^{III}_5Re^{IV}$ 過程の酸化還元電位は、導入したピリジンの数が増えるごとに大きく正側へとシフトした。また $[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_4(L)_2]^{(4-n)-}$ 型錯体の $Re^{III}_6/Re^{III}_5Re^{IV}$ 過程の酸化還元電位 ($E_{1/2}$) と、ターミナル部位に導入されたピリジン型配位子自身の pK_a との間には良好な直線関係がみられ、レニウム六核骨格の酸化還元電位をターミナル配位子により制御できることがわかった。キャップ配位子の異なる錯体 $[Re_6(\mu_3\text{-}E)_8(CN)_6]^{4-}$ (E = S, Se, Te) を用いて、同様に $Re^{III}_6/Re^{III}_5Re^{IV}$ 過程の酸化還元電位を測定したところ、キャップ配位子もまたレニウム六核骨格の酸化還元電位に大きく影響を与えていることが明らかとなった。

1 電子酸化体($Re^{III}_5Re^{IV}$)の合成と構造、電子交換反応

新規 1 電子酸化体($Re^{III}_5Re^{IV}$)を 3 種(*trans*-$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_4(L)_2]^{2-}$ (L= py, cpy); *mer*-$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_4(L)_2]^{-}$)合成単離した。これらの 1 電子酸化体の吸収スペクトルには、1400nm 付近に極大をもつ intervalence transition band が観測された。先に文献で、キャップ配位子の硫化物イオン部位にプロトンが付加したと帰属されている錯体 $[Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}SH)Cl_6]^{3-}$ について同様に近赤外領域まで吸収スペクトルを測定したところ、1254 nm に極大をもつ吸収帯が観測された。また磁化率測定から、μ_{eff} = 2.1 μ_B と S = 1/2 に相当する値が得られた。すなわち、$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_7(\mu_3\text{-}SH)Cl_6]^{3-}$ と帰属されていた錯体は、正しくは 1 電子酸化された$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_6]^{3-}$であることが明らかとなった。

1 電子酸化体($Re^{III}_5Re^{IV}$) *trans*-$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_4(py)_2]^{-}$について、単結晶X線結晶構造解析を行った。2つの酸化状態間(Re^{III}_6, $Re^{III}_5Re^{IV}$)で、レニウム六核骨格内の構造変化はほとんどなく、部分酸化状態が 6 ヶのレニウムイオン上で完全に非局在化していることがわかった。

Re^{III}_6 錯体と $Re^{III}_5Re^{IV}$ 錯体との間での電子自己交換反応速度を温度可変 ^1H NMR により求めた。その結果、Re^{III}_6と $Re^{III}_5Re^{IV}$ 間の電子の交換反応速度定数は 1.2×10^9 $M^{-1}s^{-1}$、活性化パラメータは $\Delta H^{\neq}$ = 30 ± 2 kJ mol^{-1}, $\Delta S^{\neq}$ = 30 ± 8 J $mol^{-1}K^{-1}$ であった。電子自己交換反応速度定数は極めて大きく、酸化還元に伴う構造変化が小さいことを反映していると思われる。

ターミナル配位子の六核レニウム錯体を介した電子の相互作用

pz, cpy, および bpy がターミナル部位に 2 ヶ配位した錯体 *trans*- および *cis*-$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_4(L)_2]^{2-}$ (L = pz, cpy, bpy)では、その配位子自身の酸化還元も観測された。配位子の酸化還元波には分裂がみられ、その分裂幅は *cis*-$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8Cl_4(L)_2]^{2-}$で最も大きく 140 mV であった。また、分裂幅は配位子の種類および幾何異性体で異なる。配位子の酸化還元波に分裂が見られることは、ターミナル配位子同士が六核レニウム錯体の骨格を介して相互作用していることを示している。

六核レニウム(III)錯体の光物性

六核レニウム(III)錯体が発光することを初めて見出した。その発光寿命、発光スペクトル、発光量子収率を、本研究で新たに合成した錯体の他、既知の化合物$[Re_6(\mu_3\text{-}S)_8X_6]^{4-}$ (X = Cl^-, Br^-, I^-)お

よび$[Re_6(\mu_3\text{-}E)_8(CN)_6]^{4-}$ (E = S, Se, Te) についても調べた。発光データはd電子が 24 ヶで、等電子構造の$[M_6(\mu_3\text{-}X)_8Y_6]^{2-}$ (M = Mo, W; X, Y = Cl, Br, I) とよく似ている。寿命(τ)はμ秒のオーダーと非常に長いことから、発光は励起 3 重項状態からのりん光と帰属した。寿命および量子収率(φ)の値はターミナル配位子やキャップ配位子の違いで異なるが、k_r (radiative rate constant) の違いは小さく、りん光に関与する励起状態は六核レニウム骨格の金属イオンに局在化した軌道であることが示唆された。

本論文では、構造はよく知られているものの、その性質については断片的にしか調べられていなかった八面体型レニウム六核クラスター錯体について系統的な研究をおこない、ピリジン型配位子のターミナル部位への導入について、その数および幾何構造を制御した新規錯体の合成法の確立、酸化還元反応性に関する系統的な知見を示した他、一連の錯体が発光することを初めて明らかとした。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　佐々木　陽　一

副　査　　教　授　　喜多村　　昇

副　査　　教　授　　日　夏　幸　雄

副　査　　教　授　　市　川　　勝

副　査　　助教授　　今　村　　平

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Properties of Octahedral Hexarhenium Cluster Complexes

（八面体型六核レニウムクラスター錯体の合成および性質）

六個の金属イオンが正八面体型に配置した六核骨格にカルコゲン化物イオンやハロゲン化物イオンが配位した六核錯体は、いくつかの遷移金属元素について知られており、基本的な金属クラスター錯体ユニットとして重要なものである。このユニットにフォスフィン系やピリジン誘導体配位子を導入して、新たな物理化学的性質や機能を誘起させようとする研究は多くの場合合成の難しさが障害となり、あまり進展していなかった。特に、このユニットにそのような配位子を数や配位位置を制御しながら導入し、系統的な研究を展開しようとする試みはほとんど成功していない。申請者は、最近注目され始めたレニウム(III)の六核錯体をいち早く取りあげ、ピリジンおよびその誘導体を計画的に導入することに成功した。レニウム(III)六核錯体のターミナル位の配位子置換反応が極めて遅いことに注目し、この性質を積極的に利用して段階的に配位子置換反応を行うという方法で、一連の新規レニウム(III)六核錯体の合成に成功し、その諸性質を系統的に明らかにした。この研究は、八面体型六核錯体の化学に斬新な知見を加えるものであるとともに、この分野を大きく発展させるきっかけを与えるものとしても大きな価値がある。

レニウム(III) 六核錯体ユニットのターミナル位の６ケの配位子は八面体の頂点方向にある。このユニットを、一般的な六配位八面体型錯体の金属イオンをひと回り大きくしたもの、とみなすと以下のことが理解し易い。本研究では、ピリジンおよびその誘導体配位子６種を用い、それらが２－４個レニウム(III)六核ユニットに配位した１９種の新規錯体の合成に成功した。２個のものについては、トランスおよびシスの両異性体を別々に単離することに成功している。また、３個のものではメル(mer)型が得られている。さらに、NCS^-を６ケ含む錯

体も新たに合成している。これらに加え、一電子酸化型($Re^{III}_5Re^{IV}$)の錯体も３種合成している。これらの錯体のうち、一電子酸化体１種を含む７種の錯体については単結晶X線構造解析がなされている。一電子酸化体については、ターミナル位がハロゲン化物イオンの錯体について従来プロトンが付加した錯体として報告されていた。申請者は、酸化還元反応、ESR、磁性測定などにより、その報告の誤りを明瞭に指摘した。合成された錯体の中には、架橋配位子の ピラジン、4,4'-ビピリジンが単座で配位したものも含まれているが、これらを原料として、空いた配位座にポルフィリン錯体を導入した錯体の合成と構造解析により、空いた配位座の活用の方向性を実証しており、次の段階のより複雑で機能性を持つ錯体への展開の道を示した。

新錯体の性質では、特に酸化還元電位の測定が注目される。ハロゲン化物イオンをピリジン型配位子に順次置換することにより、レニウム六核骨格の酸化が順次難しくなることが明かとなった。さらに、一電子酸化体との間の電子交換反応の速度を、１：１混合物のNMR解析により見積もることに成功した点も高く評価できる。しかし、本研究で最も注目すべき点は、ハロゲン化物イオンが配位した錯体も含め一連のレニウム(III)六核錯体が紫外光照射により強い赤色発光を示すことを見い出したことであろう。一連の錯体について発光スペクトル、量子収量、発光寿命のような発光物性が示されており、発光に及ぼす配位子の影響がいろいろの角度から詳細に考察されている。配位子をいろいろに変えても発光性が保持されることは、発光材料としてのレニウム(III)六核錯体の応用の広い可能性を示唆している。レニウム(III)六核錯体の研究が１０年あまり前から行われていたにもかかわらず、これまで発光性の報告がなかったことと最近のレニウム(III)六核錯体の研究の活発な展開を考えると、本研究の発見は極めてインパクトのあるものということが出来る。

以上の研究成果は、レニウム六核錯体の基礎的な諸性質を初めて系統的に明らかにした点で大きな意義がある。ピリジンのように多くの誘導体が知られている有機配位子を用いた合成法の確立の波及効果も大きく、一連の八面体型六核錯体を基本骨格とした新物質の開発への道を開くものである。反応性や光物性の面での新発見はその新物質に期待される大きな可能性を示すものでもあり、他の金属イオンの六核錯体の研究や、その他の関連化合物への展開も可能な点も合わせ考えると、本研究の波及効果は極めて大きい。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。