

氏名	前田 友梨
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	第 6205 号
授与報告番号	甲第 3498 号
学位授与年月日	平成 27 年 12 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	Bottom-up Syntheses and Properties of Trinuclear Sulfido Complexes with N-Heterocyclic Carbene Metal Units as Tunable Components (N-ヘテロ環カルベン金属部位を持つ三核スルフィド錯体のボトムアップ合成と電子的・立体的性質制御)
論文審査委員	主査 教授 中島 洋 副査 教授 中沢 浩 副査 准教授 西岡 孝訓 副査 教授 橋本 秀樹 (関西学院大学教授、大阪市立大学名誉教授)

論文内容の要旨

本論文では、多電子系触媒開発のための基礎研究として、「水硫化物配位子を有する N-ヘテロ環カルベン (NHC) 単核錯体に関する研究と多核錯体への NHC 錯体ユニットの導入 (第一章)」、「多核錯体中の NHC 錯体ユニット変更に由来する多核錯体の電子的・立体的制御による性質の新規調節法の提案 (第二章)」、「電気化学的性質への影響と水・有機溶媒中でのプロトン還元による水素発生触媒への展開と機構解明 (第三章)」に取り組んだ。

第一章では、多核錯体構築のためのビルディングブロックとなる NHC 単核錯体を新規に合成し、またその反応性を調査した。NHC 配位子の強い σ 供与性を反映して、これまでに報告例のない空気酸化によるチオ硫酸錯体の生成を確認し、NHC 配位子導入による新しい反応性の発現を明らかにした。また、この水硫化物錯体を原料として用い、白金二核錯体と白金三核錯体を合成、単離し、この水硫化物錯体が硫化物配位子をもつ多核錯体合成の有用な原料となることを示した。

第二章では、多様な多電子酸化還元能を示し、分子デバイスや多電子酸化還元触媒として期待される物質群である硫黄含有多核金属錯体の最小単位である M_3S_2 型金属錯体に着目した。多様な置換基を容易に導入できる NHC 配位子を $M_2M'S_2$ 型混合金属錯体に組み込むことで、電子的・立体的性質を変化させ、吸収スペクトルや酸化還元電位等の性質が制御可能であることを分子軌道計算と実験結果により明らかにした。

第三章では、 $M_2M'S_2$ 型混合金属錯体を電解触媒として用い、有機溶媒中と水溶液中でのプロトン還元触媒能の評価とその機構解明を行った。1 電子還元体が、プロトンと相互作用することにより、触媒的電解還元が起こることを実験結果より示した。これは、1 電子還元により、硫黄配位子部位の求核性が大きくなることに起因すると考えられる。また、錯体を構成する金属の種類により触媒活性が異なることを明らかにし、異なる NHC 錯体ユニットの組み込みによるクラスターの性質制御の利用が、電解還元触媒等の効率の向上や機構理解に極めて有効であることを示した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、多電子系触媒開発のために、水硫化物配位子を有する N-ヘテロ環カルベン (NHC) 単核錯体を新たに合成し、これを多核錯体に導入する手法を新たに開発した。また、NHC 錯体ユニットを変更し、電子的・立体的制御によって、多核錯体の性質が調節できることを示すとともに、多核錯体のプロトン還元触媒能を明らかにしている。

まず、多核錯体構築のためのビルディングブロックとして新たに合成した水硫化物配位子をもつ NHC 単核錯体を原料として、二核および三核白金錯体を合成し、この水硫化物錯体が硫化物配位子をもつ多核錯体合成の有用な原料となることを示している。また、多様な置換基を容易に導入できる NHC 配位子を $M_2M'S_2$ 型混合金属錯体に組み込むことで、吸収スペクトルや酸化還元電位等の性質が制御可能であることを実験的、理論的に明らかにしている。さらに、 $M_2M'S_2$ 型混合金属錯体が、有機溶媒中、水溶液中でプロトン還元触媒として働くことを示し、1 電子還元体が、プロトンと相互作用することにより、触媒的電解還元が起こることを実験結果より示した。また、錯体を構成する金属の種類により触媒活性が異なることを明らかにし、異なる NHC 錯体ユニットの組み込みによるクラスターの性質制御の利用が、電解還元触媒等の効率の向上や機構理解に極めて有効であることを明らかにしている。

以上のように本論文では、修飾が容易な NHC 錯体ユニットを多核錯体に組み込む新手法を提示し、

NHC 錯体部位の変更により多核錯体の性質が制御できることを示している。これらの研究成果は、多電子系触媒の開発だけでなく分子デバイス等の開発における新たな材料を提供できるものであり、博士(理学)の学位を授与するにふさわしいと審査した。