

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 渡部 俊介
 学位 博士 (工学)
 学位記番号 新大院博 (工) 第 500 号
 学位授与の日付 令和 2 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 ポリピリジル配位子を有するルテニウム錯体の核構造制御および水の酸化触媒活性に及ぼす配位子効果に関する研究

論文審査委員 主査 教授 ・ 八木 政行
 副査 教授 ・ 山内 健
 副査 教授 ・ 金子 隆司

博士論文の要旨

エネルギー・環境問題を背景に、クリーンで安全なエネルギー供給システムの開発が望まれている。将来有望なエネルギー供給システムの一つとして、太陽光から化学燃料を生成する「人工光合成」に大きな関心が寄せられている。人工光合成の構築には、水の酸化反応を効果的に進行させる触媒が必要であるが、このような触媒の報告例が極めて少ないのが本分野の研究の足かせとなっており、有効な水の酸化触媒の開発が重要である。近年では、高い水の酸化触媒活性を示すルテニウムアコ錯体に高い関心が寄せられている。本博士論文では、以下に示すような、ルテニウムアコ錯体の合成および触媒反応に関する研究成果をまとめた。

(1) 単核ルテニウム錯体の水の酸化触媒活性に及ぼす置換基効果

ポリピリジル配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体は単純な構造を有し、高い水の酸化触媒活性を示すことから盛んに研究されている。活性中心である中心金属の電子密度を制御することは反応機構を推定し、さらに触媒活性の向上指針を示すことは重要である。本研究では、様々な置換基を導入した 2,2':6',2''-ターピリジン (R-tpy) 配位子を有する単核ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{R-tpy})(\text{bpy})\text{OH}_2]$ の水の酸化触媒活性を研究することにより、置換基の電子吸引性の度合いを表すハメット定数 σ_p と触媒活性 (k_{O_2}) の関係を明らかにした。 k_{O_2} の値は R-tpy 配位子に依存し、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $4.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ と最大 880 倍増大した。 σ_p が $-0.27 \sim -0.24$ の非常に狭い範囲で高い触媒活性を示すことを見出し、さらに $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ への酸化還元電位が低いほど k_{O_2} は高くなる傾向を示すことを見出した。

(2) ジアザアントラセン骨格を有する二核ルテニウム錯体の合成と核構造制御

当研究室では、アンチリジン骨格キレート配位子 L を用いて *proximal, proximal*- Ru^{II}_2 構造を有する二核ルテニウム錯体 (*p, p*- $[\text{Ru}_2(\text{tpy})_2\text{L}(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_3$) を合成した。(*Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7627-7635) この錯体は、これまで殆ど報告例のない $\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})\text{Ru}^{\text{II}}$ 構造を有す

るだけでなく、Ru-O 結合への H₂O の挿入により Ru^{II}₂(OH)(OH₂) 構造を形成して高活性な水の酸化触媒として働く。本研究では、このユニークな構造および機能性に関する重要な洞察を与えるために、L と構造が類似した 2,7-bis(2-pyridyl)-1,8-diazaanthracene (L') を骨格キレート配位子とする新規二核ルテニウム錯体を合成した。配位子 L' と Ru(tpy)Cl₃ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) との反応により、Cl 架橋型二核錯体 *p, p*-[Ru₂(tpy)₂L'] (μ-Cl)]Cl₃ を合成した (収率 74%)。これと硝酸銀を水中で加熱して *p, p*-[Ru₂(tpy)₂L'] (OH₂)(OH₂)](NO₃)₄ を合成した (収率 79%)。中性から弱アルカリ性条件下では、*p, p*-[Ru₂(tpy)₂L'] (OH₂)(OH)]³⁺ が生成した。pH 滴定における *p, p*-[Ru₂(tpy)₂L'] (OH₂)(OH)](NO₃)₄ 錯体水溶液の ¹H NMR および紫外-可視吸収スペクトル変化より、OH₂ 配位子の酸解離定数 p*K*_a は 6.02 と算出された。有機溶媒中から単結晶を作成することで *p, p*-[Ru₂(tpy)₂L'] (OH₂)(OH)] の結晶構造を明らかにした。アンチリジン骨格では酸性条件下では μ-Cl へと変化するがジアザアントラセン骨格では Ru^{II}₂(OH₂)(OH) として存在するという特的な性質を有することを明らかにした。

審査結果の要旨

新規な多核および単核ルテニウム錯体が合成された。錯体の合成およびキャラクターゼーションが種々の分析データに基づいて的確にまとめられている。これらの錯体の配位子交換反応、水の酸化触媒反応が種々の分光手法を用いて追跡され、反応速度論に基づいて適切に解析されている。単核錯体の水の酸化触媒活性に及ぼす配位子修飾の効果を定量的かつ論理的にまとめている点は、高く評価できる。これまで殆ど報告例のない Ru^{II}(μ-OH)Ru^{II} 構造を理解しただけでなく、その反応性の研究は多くの興味深い知見を含んでいる。Ru^{II}(μ-OH)Ru^{II} 構造の理解と反応性の研究では、合成化学的手法、各種分光分析法、および計算化学的手法を用いて論理的に説明されている。

以上のように、本論文は新規かつ重要な工学的研究成果を多く含むことが認められ、豊富な実験データに基づいて研究成果が的確にまとめられている。よって、本論文は博士 (工学) の論文として十分値するものと認定した。