

Title	Synthesis and Redox Property of Supramolecular Metal Complexes Based on Square Tetraplatinum Cluster Complexes
Author(s)	田中, 真司
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59848">https://hdl.handle.net/11094/59848</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	田中真司
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第26114号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Synthesis and Redox Property of Supramolecular Metal Complexes Based on Square Tetraplatinum Cluster Complexes (白金四核クラスター錯体を基本単位とする超分子金属錯体の合成と酸化還元特性)
論文審査委員	(主査) 教授 真島 和志 (副査) 教授 戸部 義人 教授 直田 健

## 論文内容の要旨

超分子金属錯体は固体材料としての応用や溶液中における高度な分子認識能力により近年注目されている。これまでに単核錯体を用いた例は数多く報告されてきたものの、多核錯体では配位子置換反応の制御が複雑となるため報告例が比較的少なかった。多核錯体は単核錯体ではなし得ない酸化還元特性を示すことが知られており、これを用いることでユニークな酸化還元特性を持つ超分子金属錯体の開発が期待される。そこで申請者は、白金四核クラスター錯体 $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ における配位子置換反応を制御することにより、これを基本単位とした新しい超分子金属錯体の開発を行った。

まず、白金四核錯体の論理的な集積化を検討した。 $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ における置換活性なアセテート配位子のうち、隣り合う2つをビスアミジンにより置換した誘導体を合成し、これに対してフェロセンジカルボン酸を作用させることにより環状の二量体を単離した。この環状二量体に関して電気化学測定を行ったところ、白金四核コアとフェロセン部位に由来する多段階の酸化還元波が観測された。また、 $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ に対してグアニジンを作用させることによりグアニジネート置換体を合成し、これにビスアミジンを反応させることにより直線型の二量体を高収率で得ることに成功した。この二量体における白金平面内架橋アセテートは置換活性であり、更なる修飾が可能であることがわかった。さらに、白金四核コア周囲にフェロセン部位を導入した錯体を合成し、電気化学測定により鉄イオン間の遠隔的相互作用を調査した。 $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ に対しフェロセンカルボン酸を作用させた後、ホルムアミジンと反応させることにより白金-フェロセン複合体を合成した。この錯体の電気化学測定を行ったところ、フェロセン部位に由来する酸化還元波( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )が分裂した2つの波として観測され、フェロセン間に遠隔的な相互作用が存在することが示唆された。

## 論文審査の結果の要旨

本博士論文は、白金クラスター錯体を用いた新しい超分子金属錯体の合成、及びその電気化学測定による酸化還元特性に関して詳しく述べられている。

超分子金属錯体は近年、固体材料やホスト-ゲスト化学の観点から関心が高まっているが、これまでに報告されてき

た例はその多くが単核金属錯体をビルディングブロックとしたものであった。一方、多核金属錯体はユニークな酸化還元特性を示すことなどから魅力的であるが、配位子置換反応の制御が困難であることを主な理由としてその報告例は比較的少なかった。申請者は、白金四核クラスター錯体 $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ を新しいビルディングブロックとして採用し、この錯体の配位子置換反応を制御することにより超分子金属錯体の新しいシリーズを創成した。

第二章において申請者は白金四核錯体の論理的な集積化を行い、置換活性なアセテート配位子の一部を置換不活性な配位子によりキャップした種々の誘導体を合成した。これらのうち、隣り合う位置をキャップした誘導体とジカルボン酸との反応により環状の二量体を単離した。この錯体の電気化学測定からは白金四核コアとフェロセン部位に由来する多段階の酸化還元波が観測された。このような酸化還元挙動は既報の単核錯体による超分子金属錯体では実現が難しく、多核錯体特有の性質を証明している。また、第三章ではビルディングブロックとする白金錯体の配位子置換反応の特長をいかし、周囲に置換活性な配位子を残した直線状二量体を得ることに成功した。さらに、第四章では白金錯体の酸化還元特性を追求し、白金錯体とフェロセンの複合集積体の合成と電気化学特性を詳細に調査した。白金四核コアに対してトランス型に配された二つのフェロセンがシス型に配されたものよりも空間的な距離が長いにもかかわらず強い相互作用を示すことを明らかにし、この特異な現象に対して電子的、立体的な観点から考察を行った。以上より、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。