

学 位 論 文 題 名

Study on a Series of Novel Ruthenium Porphyrin Oligomers

(一連の新規ルテニウムポルフィリンオリゴマーに関する研究)

学位論文内容の要旨

分子内に複数のポルフィリン環を有するポルフィリンオリゴマーは、ポルフィリンモノマーでは見られないポルフィリン環同士の相互作用に基づく新たな性質(光化学、磁気化学、電気化学、触媒機能等)に興味を持たれ、研究が進められている。これまでに、ポルフィリン環の末端同士をフェニル基などにより架橋した構造を有するポルフィリンオリゴマーが数多く合成され、特異な触媒反応の機構や光合成反応中心の機能に関する多くの有用な知見が得られている。このことは、新規ポルフィリンオリゴマーの創製およびそれらの性質の解明が極めて重要であることを示している。

本研究では、ピリジン等と安定な錯体を形成するルテニウム(II)ポルフィリン錯体および配位可能な置換基としてピリジル基を有するポルフィリン(図1、以下ピリジルポルフィリンと略す)に着目し、これらをサブユニットとした合計26種の新規ルテニウムポルフィリンオリゴマーを合成単離し、それらオリゴマーの反応性や分子内におけるポルフィリン環同士の相互作用を各種スペクトル法、特に紫外可視部吸収スペクトル(UV-vis)やサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて明らかにした。本研究で得られた主なポルフィリンオリゴマーの構造を図2-7に示す。

まず、ピリジルポルフィリンを軸配位子とした種々のルテニウム(II)ポルフィリンオリゴマー(perpendicular type porphyrin oligomer: 図2-4, 錯体1-3)の合成単離を行った。次に、図1に示した種々のピリジルポルフィリンに中心金属としてルテニウム(II)イオンを導入することにより図4-6に示したself-assembled type porphyrin oligomer(錯体4-9)の合成単離に成功した。self-assembled type porphyrin oligomerについては、構造上の特徴から錯体4, 5をsquare cyclic tetramer, 錯体6, 7をzigzag cyclic tetramer, 錯体8, 9をcofacial dimerと分類した。

特定 図2に示したように錯体1についてX線結晶構造解析によりその構造を決定した。錯体2-9(図3-7)については ^1H NMR スペクトル, ESI-MS, IR スペクトル, 元素分析等により特定した。

perpendicular type porphyrin oligomer (錯体1-3) COが配位したルテニウム(II)ポルフィリンオリゴマー錯体1, 2のUV-visは本質的に、それぞれのオリゴマーを構成しているポルフィリンサブユニットの吸収スペクトルの重ね合わせであった。これに対し、錯体3では構成ポルフィリンサブユニットに帰属される吸収帯以外に、450 nm 付近にMLCT (metal to ligand charge transfer) band ($\text{d}(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{Py})$)を示した。また、CVの結果から、錯体1, 2ではCOの配位によりRu(II)の状態が非常に安定化され、構成ポルフィリンサブユニットのポルフィリン環の酸化過程および軸配位子ポルフィリン環の還元過程が観測された。一方、COを配位子として持たない錯体3では、構成ポルフィリン環の酸化および還元過程以外に、ルテニウムイオンの2+から3+への酸化が進行することが確認された。

self-assembled type porphyrin oligomers (錯体4-9) 錯体4-9のトルエン溶液にピリジンを導入すると、いずれもポルフィリンオリゴマー構造が壊れ、Soret bandの尖鋭化と吸光度の増加を伴ってピリジン配位ポルフィリンモノマーが生成した。すなわち、これらのポルフィリンオリゴマーは相当するルテニウムポルフィリンモノマーに比べ、ブロードなSoret bandを有している。これは構成ポル

フィリンサブユニット間に分子内相互作用 (dipole-dipole interaction) が存在していることを示している。Soret band のブロード化は square cyclic tetramer < zigzag cyclic tetramer < cofacial dimer の順に大きくなる。

分子内におけるポルフィリンサブユニット間の相互作用の存在は CV の測定結果からも明らかになった。軸配位子として CO を有する錯体 4, 6, または 8 では、ポルフィリン環の酸化過程のみが観測された。一方、錯体 5, 7, または 9 では、中心金属イオンであるルテニウムイオンの 2+ から 3+ への酸化が進行した。極めて興味深いことは、これらの電氣的酸化反応過程が分裂し、いずれのポルフィリンオリゴマーにおいても 1 電子ずつ段階的に進行することである。これらの酸化過程の分裂幅は square cyclic tetramer (110 - 130 mV) < zigzag cyclic tetramer (190 - 260 mV) < cofacial dimer (270 - 300 mV) の順に大きくなる傾向が見られた。

上記の UV-vis や CV の結果は、これらのポルフィリンオリゴマーでは、分子内におけるポルフィリンサブユニット間の相互作用が確かに存在することを示した。さらに、相互作用の大きさはポルフィリンサブユニット間の距離を反映し、square cyclic tetramer < zigzag cyclic tetramer < cofacial dimer の順に大きくなることを示している。

錯体 9 を 1 電子酸化した混合原子価錯体 (Ru(II,III)) では、近赤外領域 (1500 nm) に intervalence charge transfer band (IT band) を示し、分子内におけるポルフィリンサブユニット間の電子移動が確認された。また、混合原子価錯体の赤外吸収スペクトルは IT band とポルフィリン環の振動吸収帯 (1600 - 1000 cm^{-1}) との coupling による大変興味深い antiresonance の存在を示した。

本研究では、上記の square cyclic tetramer や cofacial dimer にさらにピリジルポルフィリン軸配位子を有する octamer や tetramer の合成単離にも成功した。これらのより発展したポルフィリンオリゴマーは square cyclic tetramer や cofacial dimer と軸配位子ポルフィリンの性質を併せ持っているという点、また、軸配位子ポルフィリンに種々の金属イオンを導入することにより多種多様な混合金属ポルフィリンオリゴマーの合成が可能であるという点からも大変興味深い新規ポルフィリンオリゴマーである。

perpendicular type

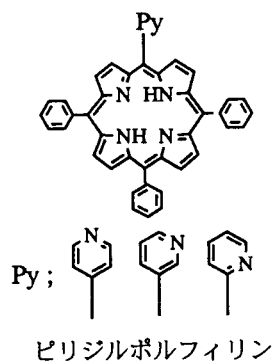
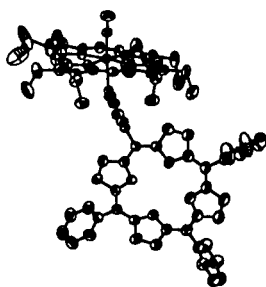
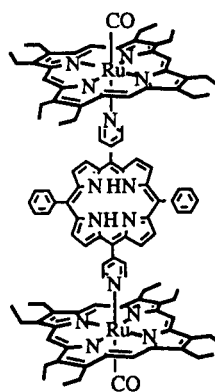


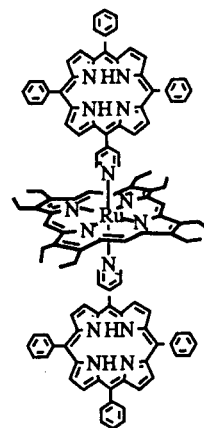
図1



錯体 1
図2

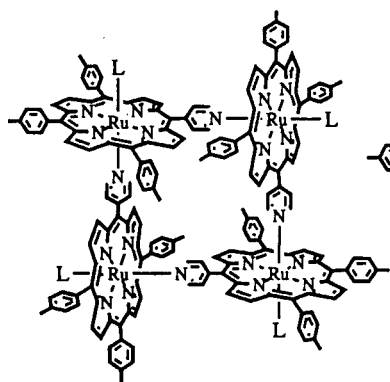


錯体 2
図3



錯体 3
図4

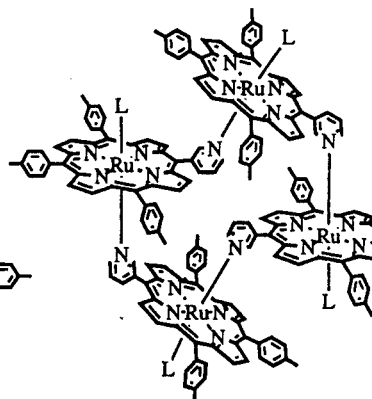
self-assembled type



square cyclic tetramer

錯体 4 (L=CO)
錯体 5 (L=Pyridine)

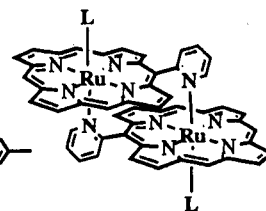
図5



zigzag cyclic tetramer

錯体 6 (L=CO)
錯体 7 (L=Pyridine)

図6



cofacial dimer

錯体 8 (L=CO)
錯体 9 (L=Pyridine)

図7

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 助教授 今 村 平

学 位 論 文 題 名

Study on a Series of Novel Ruthenium Porphyrin Oligomers

(一連の新規ルテニウムポルフィリンオリゴマーに関する研究)

ポルフィリン錯体の研究は、生体内金属酵素の作用機構との関連、また酸化還元、発光挙動などのポルフィリン自体の持つ機能性などとの関連で、錯体化学の分野でも最も活発に研究されている領域の一つである。ポルフィリンを複数個連結させることにより、その機能を増幅させたり、その相互作用により新たな機能を付与しようとする研究も、光合成中心の機作との関連などから注目されている。連結の手段に対するアプローチは、ポルフィリン同士を共有結合でつなげようとするものがほとんどである。ポルフィリンの中心に金属イオンを導入し、配位結合を介してポルフィリンオリゴマーを作ろうとするアプローチも重要な戦略の一つであるが、これまでの研究は生成するオリゴマーの不安定性のため十分な成果に結び付いていなかった。新たな発想によるアプローチが待望される状況にあった。

本論文は、ポルフィリンのメソ位にピリジル基を1-2個導入したポルフィリンと、金属イオンとしてルテニウムとを用いることにより得られる、配位結合を介したポルフィリンオリゴマーの合成に関するものである。二量体から最大八量体まで26種のオリゴマーが合成され、その構造や性質が丹念に調べられている。本研究の最大の特徴は置換不活性なルテニウムイオンを金属イオンとして用いた点であり、一旦生成したオリゴマーは容易にはこわれないので、より高次のオリゴマーへの合成設計が可能である。構造上の最大の特徴はポルフィリンを直交する形で並べた点にあり、本研究はこの種のオリゴマーの研究の分野を飛躍的に発展させた点で、極めて高く評価されるものである。

ピリジル置換ポルフィリンとしては、4-ピリジル置換体を中心として、3-ピリジルおよび2-ピリジル置換体も用いられている。4-ピリジル置換体については、4-ピリジル基が1ヶおよびtrans位に2ヶの二種のものが用いられており、他のポルフィリンを持つルテニウム錯体の軸位から直交する形で配位し、ポルフィリン二量体ないしは三量体が生成する。配位結合

によるオリゴマー化をサポートする構造上の直接的な証拠として、二量体の単結晶X線構造解析も報告されている。この構造はNMRスペクトルの考察から、溶液中でも保たれていることが示されており、提示されたオリゴマー構造に対する説得力は十分である。

モノピリジル置換ポルフィリンのルテニウム錯体が互いに軸位から配位する形の、ポルフィリンオリゴマーは特に興味深い観測結果とつながっており、注目される。これらのオリゴマーはいずれも閉じたサイクリックな構造を持っており、4-ピリジル、3-ピリジル置換体ではサイクリック四量体が、2-ピリジル誘導体では二量体を得られている。このような閉じた構造は、反応溶液中で優先的に生成しているようであり、合成反応の面からも興味深い。これらサイクリックオリゴマーの性質では、ポルフィリン間の相互作用が、電子スペクトル、酸化還元挙動の面から詳細に調べられている。電子スペクトルからはいわゆるエキサイトンカップリングによるソーレ帯の幅広化が明瞭であり、また、酸化還元では四つのユニットの酸化波が分裂して観測されており、相互作用に関する貴重な情報となっている。2-ピリジルポルフィリンはルテニウム複核錯体を形成するが、このユニット間の相互作用はさらに画期的な成果につながっている。すなわち、この複核錯体では、ユニット間の相互作用が強く酸化反応中間体の混合原子価状態が安定につかまえられる。これ自体興味深いが、さらにこの混合原子価錯体は、赤外領域で振動スペクトルと、原子価間の電子遷移とが共鳴して、いわゆるFano効果と呼ばれる特徴的なスペクトルを示すが、この現象は分子に対しては最初の観測例と思われる。

以上のように、本研究では、一連の直交配置のポルフィリンオリゴマーを合成、さらにその性質を詳細に検討している。合成面での価値に加え、これまでに報告されていなかったいくつもの新しい現象が観測されている点も大きな成果として注目される。本研究で合成されたポルフィリンオリゴマーは、光反応、触媒反応など、優れた機能を内在しており、これからの研究で一層大きな付加価値が期待されるばかりでなく、合成の指針としても高い価値があり、本研究の波及効果は、錯体化学、ポルフィリン化学の分野にとどまらず、広い分野に及ぶものと考えられる。

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。