

学 位 論 文 題 名

Investigation of Redox Interactions
in d^6 Transition Metal Complexes.(d^6 型遷移金属錯体における酸化還元相互作用に関する研究)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

複数の酸化還元活性中心が同一分子内に含まれる化合物の、分子内酸化還元相互作用に関しては多くの基礎的研究例が報告されている。しかしながらそれらのほとんどは現象の報告にとどまり、酸化還元相互作用の要因についての系統的な研究例はこれまでに見られない。

本研究では、それらの分子内酸化還元相互作用の本質ならびにそれらを支配する要因を、過去の報告例を踏まえながら基礎的な立場から研究し、系統的な考察を加えることを目的とした。

本研究は大きく二つの部分に分けられる。第一は、1) 酸化還元中心が金属イオンであり、それらが電子伝達を介在する有機配位子によって連結された、“ligand-spacer-type”の錯体を取り上げ、その研究対象として、一連の新規なオスmiumポルフィリン多量体を合成し、それらの酸化還元挙動を観測した。第二に、2) 酸化還元中心が配位子であり、それらが金属イオンによって連結された、“metal ion-spacer-type”の錯体を取り上げ、その研究対象として、酸化還元活性な単座配位子を導入した一連の新規なルテニウム(II) 或いはモリブデン(0) 単核錯体を合成し、それらの酸化還元挙動を観測した。

1) “ligand-spacer-type”の錯体

メソ位をピリジル基で置換したポルフィリンは、他の単純な二座(架橋)配位子と異なり、置換基の位置、並びに数によって酸化還元中心となる金属イオンを様々に配向させることができるが、これまでにこのようなポルフィリンが介在する酸化還元相互作用を研究した例は少ない。そこで本研究では反応中心として、酸化還元活性なオスmiumイオンを中心金属として持つオスmiumポルフィリン錯体を選択し、図1に示したような一連の新規なオスmiumポルフィリン多量体 (*trans*-Dimer, *cis*-Dimer, Tetramer, *cis*-Oblique) を合成した。多量体の生成は、元素分析並びに各種スペクトル法により確認した。

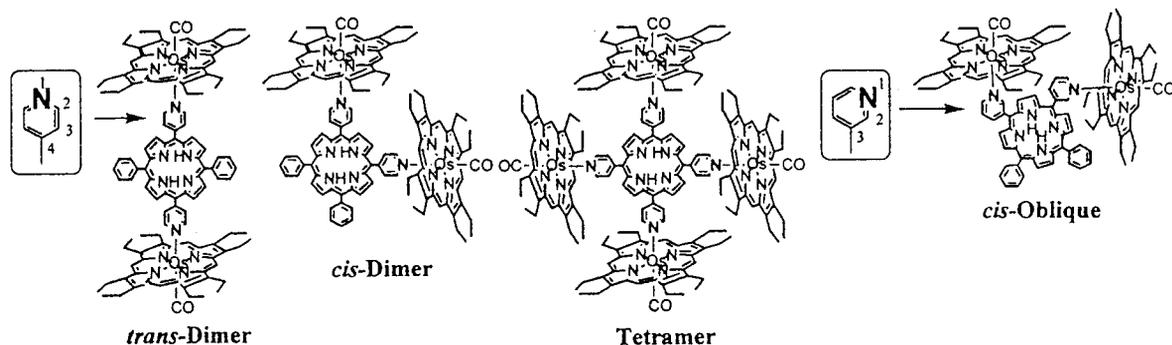


図1. ポルフィリンを架橋配位子として持つ新規なオスmiumポルフィリン多量体

これらのオスmiumポルフィリン多量体の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーに

より観測した結果、酸化還元中心であるオスミウムイオンは、架橋ポルフィリンの違いによる分子内の配向や、4-ピリジル、3-ピリジル基の違いによる配位部位の電子密度の違いに関わらず、分子内で顕著な酸化還元相互作用を示さなかった。すなわち、各々の酸化還元過程において、一段階の多電子移動が観測された。

これらオスミウムポルフィリン多量体の酸化還元中心間相互作用が非常に小さい要因を詳細に調べるため、より単純な系である単核錯体を用いてさらに研究を行った。

2) “metal ion-spacer-type”の錯体

“metal ion-spacer-type”の錯体の研究は、“ligand-spacer-type”に比較して報告例が圧倒的に少なく、酸化還元中心となる配位子が単座配位子であるものについての報告はほとんどない。それら単座配位子の相互作用を研究した数少ない報告例としては mbpy[®] 配位子 (図 2) を含む錯体の酸化還元相互作用をの研究例があるが、それぞれ断片的であり、相互作用の大きさの違いについての合理的な説明はなされていなかった。そこで本研究では、酸化還元活性な単座配位子に注目し、図 2 に示す一連の新規な単核錯体を合成し、元素分析、並びに各種スペクトル法によって化合物の生成を確認した後、それらの酸化還元挙動を観測した。

注目する酸化還元中心である単座配位子の酸化還元過程を微分パルスボルタンメトリーにより観測し、各々の電位の分裂幅をシミュレーションにより求めた。分子内相互作用の強さは分裂幅から求められる混合原子価状態の安定度を示す K_c の値により評価できる。配位子の種類について見ると、 K_c は $\text{PPh}_2\text{Fc} > \text{bzpy} > \text{mbpy}^{\text{®}}$ の順であった。また、同じ配位子同士で比較すると、二つの配位子の幾何配置について、 K_c の値は $\text{cis} > \text{trans}$ であった。更に、第三の配位子の影響については、mbpy[®] 配位子の、二段階目の還元波の分裂幅を比較することにより、 K_c の値は、ポリピリジン錯体 (terpyridine, bipyridine 錯体) > 有機金属錯体 (*p*-cymene 錯体) の順であることが明らかになった。

以上の結果について、系統的な考察を行った。一連の結果は、架橋部位である金属イオンと、酸化還元中心である配位子の軌道の混合の度合いの大きさを考えると、合理的に説明できる。すなわち、配位子と金属イオンの軌道の混合は、1. 配位子の σ 供与性並びに π 受容性が大きいほど大きく、2. 配位子の配向がシスである系の方がトランスである系より大きく、3. 架橋部位である金属イオン上の電子密度が高いほど大きい。すなわち、配位子の σ 供与性並びに π 受容性は $\text{PPh}_2\text{Fc} > \text{bzpy} > \text{mbpy}^{\text{®}}$ の順であり、混合原子価状態の安定性と同じ傾向である。他の二つの要因についても、金属イオンと配位子の軌道の混合度合いが大きい系であるほど、混合原子価状態が安定であることが明らかである。従って、分子内の相互作用の大きさは、主に上に述べた三つの要因によって決められることが明らかになった。

最後に、1) で述べたオスミウムポルフィリン多量体について、顕著な分子内相互作用が観測されなかった原因を考察した。これら多量体では反応中心であるオスミウムイオンは軸配位子として架橋配位子のトランス位に強力な電子吸引基であるカルボニルを配位子として持つため、オスミウムイオン上の電子密度が低くなっていると考えられる。また、同時にこのカルボニル配位子は、トランス影響により架橋配位子であるポルフィリンのピリジル基とオスミウムイオンとの相互作用を阻害している。この二つの原因により、オスミウムイオンと架橋ポルフィリンの軌道の混合は小さくなるため、分子内相互作用が観測されなかったものと思われる。

以上のように、本研究では、酸化還元活性な多量体における分子内の相互作用の要因として重要なものは 1. 金属イオンの逆供与性、配位子の σ 供与性並びに π 受容性、2. 金属イオンと配位子の配向、3. 架橋部位である金属イオン上の電子密度の三つであることを明らかにした。本研究により、一段階多電子移動系或いは安定な混合原子価状態を与える系の構築に対する合理的指針が得られた。

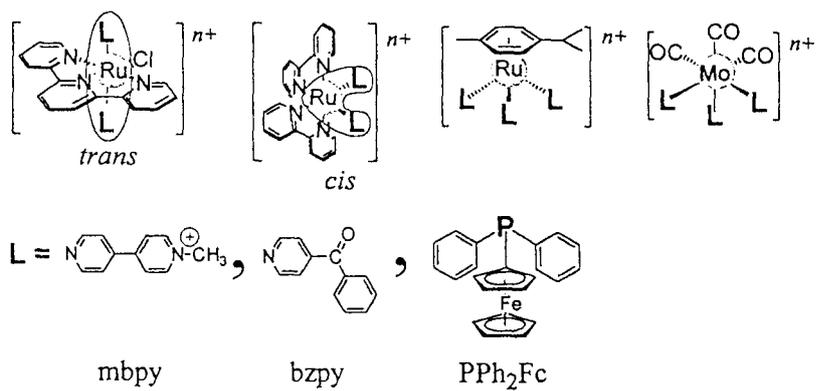


図 2. 酸化還元活性な単座配位子を導入した一連の新規な単核錯体

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 陽 一
副 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 山 岸 皓 彦
副 査 助 教 授 今 村 平

学 位 論 文 題 名

Investigation of Redox Interactions in d^6 Transition Metal Complexes.

(d^6 型遷移金属錯体における酸化還元相互作用に関する研究)

酸化還元反応は金属錯体を特徴づける最も重要な性質の一つである。一般には、酸化還元を受ける部分は中心の金属イオン一個であることが多いが、配位子が酸化還元活性である場合も多い。金属イオンが複数個含まれる多核錯体や、酸化還元活性な配位子が複数個含まれるような錯体では、酸化還元反応の過程でしばしば複数の酸化還元中心間に相互作用が生ずる。このような酸化還元活性な基を複数個持つ錯体は、多電子移動系としてその合成自体が重要であるが、さらにその酸化還元過程での相互作用の研究により、その相互作用の機構やそれと錯体の電子状態との関連などが明かとなり、基礎的な理解に役立つ他、より合目的的な多電子系の設計にもつながる。しかしながら、これまでの研究は断片的なものが多く、総合的、系統的な理解につながるものはほとんど見られなかった。著者は、独自の錯体設計により、新しい多電子移動系の設計、合成を行い、それらを用いて酸化還元相互作用の機構を初めて系統的な立場から明かにし、この分野の新たな展開の道を開いた。

論文の内容は大きく二つに分けられるが、その第一部では、メソ位にピリジル基を複数個導入したポルフィリンを架橋配位子として用い、別のオスミウムポルフィリンユニットを2ないし4個連結した錯体を扱っている。合計9種の新錯体が合成されている。オスミウムイオンやそれに配位したポルフィリンは酸化還元中心であるが、その酸化還元過程での酸化還元中心間相互作用は観測されず、これらの錯体はいずれも一段階多電子移動系である。一連の錯体でオスミウムにはCOが配位しているが、このCOが電子の逆供与を受けるため、オスミウム上の電子密度が減少し、相互作用に十分な電子密度がないことが、この理由としてあげられている。これらの錯体はいずれも、構造自体も興味深いものであり、ポルフィリンオリゴマー合成の一つの重要な指針を示した点での意義も大きい。さらにポルフィリン内のプ

ロトンの移動過程をNMR法で解析するなど、いくつかの重要な派生効果も報告されている。

第二部では、酸化還元活性な配位子が複数個一つの金属イオンに配位した単核錯体を新規に合成し、その配位子間の酸化還元相互作用を系統的に調べている。この目的のために、筆者は高度の合成技術を駆使して9種類の新錯体を合成している。研究成果の最も重要な点は、一つの金属イオンに配位していて距離的にも近接しているにも関わらず、配位子間の酸化還元相互作用は極めて小さいことを見出したことである。これまでは、研究に適切な錯体が得られていなかったためもあって、相互作用は大きいはずだと考えられてきた。本研究により、配位子間の酸化還元相互作用は配位子間の距離に依存するのではなく、金属イオンのd軌道を介した相互作用、特に π 軌道相互作用が極めて重要な役割を演じていることが初めて明かとなった。著者の合成した錯体では、酸化還元活性配位子として塩基性の大きく異なる3種の配位子、配位子間の立体配置の異なるシス体、トランス体の対、さらに酸化還元に直接関与しない第3配位子として芳香族アミンを含む典型的な錯体からCOやベンゼンのような有機金属錯体まで、というように相互作用の要因を系統的に調べられるような設計がなされている。その結果、相互作用を大きくする要因として、(1) 酸化還元活性配位子自体としては、 σ 供与性が大きく、 π 受容性が大きいこと、(2) シス体がトランス体より有利であること、(3) 金属イオン上の電子密度が大きいことが重要で、金属イオンから逆供与で電子を奪う有機金属型錯体では相互作用は小さいことが明かとなった。

以上のように、本論文は、一つの錯体ユニット内にある酸化還元中心間の相互作用について、酸化還元中心が金属イオンであるもの、配位子であるものの両方を取り上げ、共通の視点から相互作用の本質を明かにしたものである。得られた知見は、単に金属錯体の酸化還元反応性の基礎的な情報にとどまらず、生体内多電子触媒過程の理解に重要な情報であると共に、電導性物質、多電子触媒系など応用的にも重要な分野に対してもその基礎的な設計概念を提供するものとして、大きな波及効果が期待される。

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。