

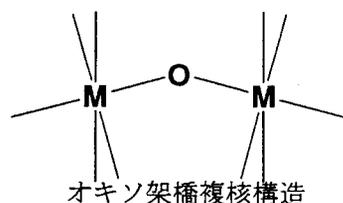
学位論文題名

Redox Studies of Oxo-Bridged Diruthenium(III) and Diiron(III) Complexes in Solution and in Self-Assembled Monolayers

(オキシ架橋複核ルテニウム(III)および鉄(III)錯体の溶液内ならびに
自己組織化膜中での酸化還元挙動)

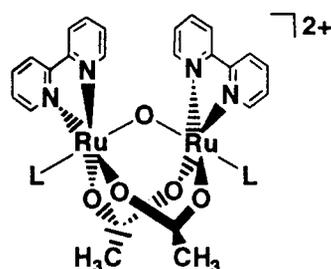
学位論文内容の要旨

右図に示すようなオキシイオンが2つの金属イオン間を架橋した骨格構造は、生体内タンパクの活性中心に広く見られる構造であり、オキシ架橋のヒドロキシ架橋への変換を含む酸化還元反応はタンパク活性中心の作用機構の中で重要な過程の一つである。タンパク中のオキシ架橋骨格を模倣した複核錯体は数多く合成されており、オキシ架橋へのプロトン付加による大きな酸化還元挙動の変化、つまりプロトン共役電子移動反応を示すモデル錯体もいくつか知られている。本研究ではこのような興味深い酸化還元挙動を示すオキシ架橋複核金属錯体について、より幅広い化学種との相互作用や、自己集積化によりその酸化還元反応性をより多面的に明らかにすることを目的とした。この目的のため、二つの新しいアプローチによる研究、すなわち、各種ルイス酸との相互作用による錯体の酸化還元反応性の変化、ならびに金電極上へ自己集積化された錯体の新たな酸化還元反応性の観測を行った。後者では錯体の安定化により、溶液内では得られなかった情報も得られた。



オキシ架橋複核ルテニウム(III)錯体とルイス酸との相互作用

右図に示したオキシ架橋複核ルテニウム(III)錯体、 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{bipy})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (L = pyridine:1, 1-methylimidazole:2, 4-methylpyridine:3, 4-aminopyridine:4; bipy = 2,2'-bipyridine)を用いて、そのオキシ架橋へのプロトン以外のルイス酸(BF_3 , Al^{3+} , Li^+ , Na^+ , Cu^{2+})の相互作用を各種分光法及び電気化学的手法によりアセトニトリル中で評価した。 BF_3 および Al^{3+} イオンを用いた場合、これらの錯体のUV/visおよび ^1H NMR スペクトルに大きな変化がみられた。これは強いプロトンドナーを共存させた際にもみられた変化であり、これらのルイス酸が錯体の酸化数が $\text{Ru}_2(\text{III}, \text{III})$ の状態でおキシ架橋に付加的していることを示している。オキシ架橋への付加に伴い $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II}/\text{II}, \text{III})$, $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{III}/\text{III}, \text{III})$ の各過程の酸化還元波が大きく正側にシフトした。更に



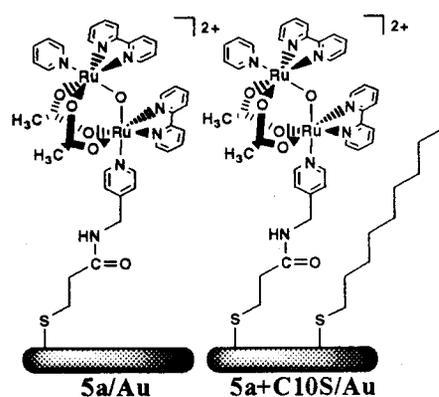
$\text{Ru}_2(\text{III},\text{III}/\text{III},\text{IV})$ の波のシフトもみられ、 $\text{Ru}_2(\text{III},\text{III})$ の状態においてもオキソ架橋と BF_3 および Al^{3+} イオンとの間に強い相互作用が生じていることがわかった。これらのルイス酸はアセトニトリル中の微量の水と相互作用して、 H^+ を生ずると考えられ、この H^+ の錯体の酸化還元挙動に対する影響も観測された。一方、 Li^+ および Na^+ のようなアルカリ金属イオンでは $\text{Ru}_2(\text{III},\text{III})$ の状態ではスペクトル変化を示さず、相互作用がみられない。しかし、その酸化還元挙動を見ると、 $\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})$ の状態においては、これらの金属イオンとオキソ架橋との間に相互作用が存在することがわかった。

このようにオキソ架橋複核ルテニウム(III)錯体に関して、 H^+ 以外のルイス酸もそれらのルイス酸性度の違いに応じた共役電子移動反応を起こすことが明らかとなった。

オキソ架橋複核ルテニウム(III)錯体の金電極上への自己組織化とその酸化還元応答

先に示したオキソ架橋複核ルテニウム(III)錯体を金電極上に自己組織化し、その水溶液中での酸化還元挙動の測定を、均一系で得られた結果と比較・検討した。配位子にジスルフィドを含むルテニウム(III)錯体、 $[\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{bipy})_2(\text{py})\}_2\{\mu\text{-pyCH}_2\text{-NHOC}(\text{CH}_2)_n\text{S-}\}_2]^{2+}$ ($n=2$:**5a**; $n=10$:**5b**; $\text{py} = \text{pyridine}$)を新規に合成し、それらを金電極上に自己組織化し、単分子層および混合分子層を合わせて5種作成した(右図)。

いずれの単分子層電極においても金電極上に固定されたオキソ架橋ルテニウム(III)錯体は、均一溶液中と類似した酸化還元挙動を示し、電極上においても均一溶液中と同様のプロトン共役電子移動反応を起こしていることが明らかとなった。また単純な単分子層電極では単分子層の分解が起きやすいことが示唆されたが、混合分子層電極とすることでより錯体の安定度の高い自己組織化膜が作成できることがわかった。またアルキル鎖の長さの違いや水溶液中での電解質の違いがある程度この錯体の酸化還元挙動に影響を及ぼしていることも明らかとなった。

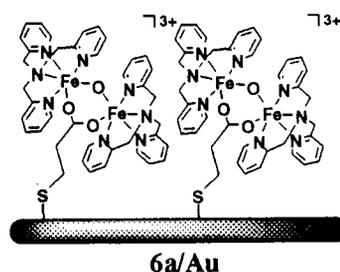


金電極上に自己組織化されたオキソ架橋複核ルテニウム(III)錯体

オキソ架橋複核鉄(III)錯体の金電極上への自己組織化とその酸化還元応答

オキソ架橋複核鉄(III)錯体を金電極上に自己組織化し、本来溶解度や安定性の観点で困難であったこの骨格をもつ錯体の水溶液中での酸化還元挙動の測定に成功した。配位子にジスルフィドを含む複核鉄(III)錯体、 $[\{\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{tpa})_2\}_2\{\mu\text{-OOC}(\text{CH}_2)_n\text{S-}\}_2]^{2+}$ ($n=2$:**6a**; $n=10$:**6b**; $\text{tpa} = \text{tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$)を新規に合成し、金電極上へ自己組織化することで右図のような単分子層を得た。

このオキソ架橋鉄(III)錯体が組織化された電極の水溶液中でのCV測定からpH-電位図を作成した。極端なpH領域では単分子層の分解により信頼できるCVが得られなかったが、オキソ架橋の $\text{p}K_a$ は $\text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$ の状態では < 3 、 $\text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$ の状態では > 10 と見積もられた。この値はこれまでに報告されている類似錯体や上に示したオキソ架橋複核ルテニウム(III)錯体の値と比較しても合理的なものである。このように生体内タンパクの構造モデルでもあ



金電極上に自己組織化されたオキソ架橋複核鉄(III)錯体

るオキソ架橋複核鉄(III)錯体を電極上に組織化することにより、その水溶液中でのプロトン共役電子移動反応を観測することに初めて成功した。

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

Redox Studies of Oxo-Bridged Diruthenium(III) and Diiron(III) Complexes in Solution and in Self-Assembled Monolayers

(オキソ架橋複核ルテニウム(III)および鉄(III)錯体の溶液内ならびに
自己組織化膜中での酸化還元挙動)

酸化還元反応は金属錯体の示す最も重要な性質の一つである。錯体を取り巻くいろいろな外部要因でその酸化還元反応性がどのような影響を受けるかを調べることは、酸化還元反応のより幅広い理解やその応用にとって欠かせない。本研究で取り上げられているオキソ架橋型の複核錯体では、オキソ架橋へのプロトン付加に伴い金属イオンの酸化還元電位が大きな影響を受けることが知られており、この場合水溶液中のpH変化や非水溶液中でのプロトン供与体の存在などが重要な外部要因となる。本論文で新たに取り上げられている二つの外部要因は、これまでの研究になかった全く新しい視点を酸化還元反応の研究に持ち込んだものである。一つはルイス塩基としてのオキソ架橋に着目し、プロトン以外のルイス酸との相互作用により酸化還元反応性がどのような影響を受けるかを明らかにしたものである。もう一つは固相上に錯体を導入し、固液界面という環境下でのオキソ架橋錯体の酸化還元反応性の特徴を明らかにしようとしたものであるが、金電極上への自己集積化膜作成によりこの目的を達成している。いずれもこの種の錯体にこれまで適用されたことのないもので、独創性の高い研究として評価できる。

論文は上に述べた二つの視点に対応して大きく二つに分けられる。その第一はオキソ架橋複核ルテニウム錯体の酸化還元挙動に及ぼす各種ルイス酸の影響に関するものである。プロトン以外のルイス酸として本研究で取り上げられているものは、 BF_3 、 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Cu^{2+} などである。複核ルテニウム中心は(II,II)から(III,IV)までの酸化状態を取るが、これらの酸化状態間の酸化還元電位は、オキソ架橋へのこれらルイス酸の付加により正側にシフトする。 BF_3 、 Al^{3+} はすべての酸化状態でオキソ架橋に付加し、 Li^+ 、 Na^+ は(II,II)および(II,III)

の時のみ付加することが、関連する酸化状態間の酸化還元電位のシフトにより明かとなった。(III,III)の状態でのオキソ架橋への BF_3 、 Al^{3+} の付加は、可視吸収スペクトルおよびNMRによっても確認されている。これらの研究では溶媒へのルイス酸の相互作用を避けるため、非水溶媒のアセトニトリルが用いられた。錯体中のルイス塩基中心へのルイス酸の付加と連動した酸化還元挙動の変化を定量的に調べた研究は過去に報告されたことがなく、本研究は酸化還元反応性の制御に新しい手法を持ち込んだ価値の高いものである。

第二のアプローチは、オキソ架橋複核錯体の金電極上への自己集積化である。チオール配位子を含む複核錯体を合成し、金とチオール硫黄との既知の親和性を利用して、金電極上に錯体を固定化することに成功した。酸化還元挙動の評価は、この複核錯体修飾電極を用い水溶液中で行われているが、ルテニウム複核錯体については、オキソ架橋へのプロトン付加と共役した酸化還元挙動が、観測されている。錯体のみを固定化した電極では、被覆率が低くかつ測定中に錯体が解離するなどの問題が生じたが、錯体とアルカンチオールとの混合自己集積化膜を作成することにより、極めて安定な錯体固定化膜を得ることに成功している。オキソ架橋鉄複核錯体の自己集積化膜の作成はさらに注目すべき成果に結び付いた。すなわち、この鉄複核錯体自己集積化膜を用いて観測された、プロトン付加共役酸化還元挙動は、オキソ架橋鉄複核錯体としてはpHが3～10の幅広い範囲で初めて観測されたものである。この成果は生体中のある種の酵素にみられるオキソ架橋複核鉄ユニットの作用を理解する上で貴重な知見であり、これまでのモデル錯体を用いた研究では錯体の分解に妨げられて十分な研究成果が得られていない領域であった。この成果により、自己集積化膜が不安定錯体ユニットを安定化させる効果があることも明確となった。

以上のように、本論文では触媒反応、生体内酸化還元反応等で重要な、オキソ架橋複核錯体の酸化還元反応について、これまでに用いられていなかった新しい二つの手法、すなわち一般的なルイス酸との相互作用の利用および金電極上への自己集積化膜の作成を用いて、酸化還元反応に新しい局面を切り開いた。これらの手法は今後幅広く利用されうる応用範囲の広いものであり、本研究の錯体化学および関連分野の研究に及ぼす効果は極めて大きい。

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。