

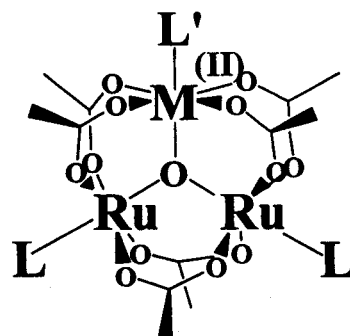
種々のピリジル系配位子を持つオキソアセタト架橋 含ルテニウム混合金属三核錯体および関連錯体の 置換反応性および酸化還元挙動の研究

学位論文内容の要旨

一分子内に複数個の金属原子を含む多核金属錯体においては、これら金属原子が分子内で近接あるいは直接結合すると、その協同効果によって、しばしば単核錯体にはない新たな性質あるいは反応性が発現する。したがって、多核骨格を持つ錯体を、系統的に合成し、それらの構造や性質について詳細な知見を得ることは、基礎的・応用的に重要である。

オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体 $[\text{Ru}_3(\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L})_3]^{n+}$ は、中心架橋オキソイオンを介したルテニウムイオン間の相互作用が非常に強く、吸収スペクトル、磁性、反応性、特に酸化還元反応性に特徴ある挙動を示し、精力的に研究されてきた化合物である。

このルテニウム三核錯体の一つのルテニウムイオンが異種二価金属イオンに置換された形の含ルテニウム混合金属三核錯体は、 $[\text{Ru}_2\text{M}(\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L})_3]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) は、ルテニウムイオンと大きく異なる性質を持つ異種金属イオンが中心架橋オキソイオンを介してルテニウムイオンに近接しており、その三核錯体全体の性質におよぼす効果に興味を持たれる。しかし、これらの型の錯体の溶液内挙動はほとんど調べられていなかった。ルテニウム三核錯体の一つに CO が配位した錯体 $[\text{Ru}_3(\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L})_2(\text{CO})]$ ($[\text{Ru}_2\text{Ru}(\text{II})-\text{CO}]$ 型錯体) もこのグループに加えて考える。



オキソアセタト架橋 $[\text{Ru}_2\text{M}]$ 型
混合金属三核錯体

本研究はこの含ルテニウム混合金属三核錯体に注目し、詳細な溶液内挙動を調べることを第一の目的とした。調べる性質として、ルテニウム末端部位の配位子置換反応性および酸化還元挙動を取り上げた。酸化還元挙動については、ルテニウム三核錯体について行なわれた手法を踏襲し、種々の塩基性を持つピリジン誘導体を末端配位子 L として導入し、酸化還元電位の変化を調べることにした。

本研究の第二の目的は、含ルテニウム混合金属三核錯体に配位した酸化還元活性な末端配位子の間の相互作用を調べることである。 $[\text{Ru}_2\text{Ru}(\text{II})-\text{CO}]$ 型ルテニウム三核錯体においては、二つのルテニウムイオンに配位した酸化還元活性末端配位子の還元電位が分裂して観測されている。このことは配位子間に錯体骨格を通じた電子的相互作用

が存在することを意味する。本研究では、この現象を「配位子間酸化還元相互作用」と定義する。 $[\text{Ru}_2\text{Ru(II)}-\text{CO}]$ 型ルテニウム三核錯体と同型の含ルテニウム混合金属三核錯体においても、酸化還元活性ピリジン誘導体を何種類か末端配位子として導入し、配位子の酸化還元相互作用を調べることにした。また、 $[\text{Ru}_2\text{Ru(II)}-\text{CO}]$ 型ルテニウム三核錯体についても、新たな酸化還元活性配位子を導入した。

本論文は五章で構成されている。

第一章では序論として、オキソ-カルボキシラト架橋ルテニウム三核錯体および含ルテニウム混合金属三核錯体の研究を概観した。また、本研究で特に注目した「配位子間酸化還元相互作用」について、現象の説明と用語の定義を行った。さらに、本研究の目的と本論文構成を述べた。

第二章では、本研究で新規に合成した錯体 20 種類について、合成法、結晶構造解析、紫外可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび ^1H NMR スペクトル等について述べた。含ルテニウム混合金属三核錯体において、金属イオンの反応性の違いを利用し、オキソ-カルボキシラト混合金属三核錯体では初めて末端配位子が異なる錯体を得た。このうち、 $[\text{Ru}_2\text{Mg(O)}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{cpy})_2(\text{H}_2\text{O})]$ について X 線結晶構造解析に成功し、この種の錯体で初めて二種類の金属イオンまわりの詳細な構造情報を得た。三つの金属中心は非等価であることを反映して二等辺三角形型に配置されていた。赤外吸収スペクトルおよび ^1H NMR スペクトルにおいては、架橋酢酸イオンが非等価な金属イオンに配位していることを反映する結果が得られた。

第三章では、含ルテニウム混合金属三核錯体の末端部位の置換反応性について述べた。反磁性錯体である $[\text{Ru}_2\text{Mg(O)}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ および $[\text{Ru}_2\text{Zn(O)}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_3]$ のルテニウム末端部位について、ピリジン/重ピリジン交換反応を ^1H NMR スペクトル変化から調べ、速度論的解析を行なって反応速度定数および活性化パラメーターを求めた。反応機構は I_d 機構と考えられ、交換反応速度定数は 298 K で 10^{-4} sec^{-1} 程度で、ルテニウム三核錯体と比較して 480 倍程度増大している。また $[\text{Ru}_2\text{Zn(O)}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_3]$ については亜鉛(II)末端部位に配位したピリジン/遊離ピリジンの 1:1 交換反応を ^1H NMR のシグナルのコアレサンス法で追跡した。反応速度のオーダーは 223 K で 10^2 sec^{-1} 程度と見積もられ、一分子内に配位子置換反応性が大幅に異なる部位を持つ珍しい錯体であることを定量的に明らかにした。

第四章では本研究で合成した錯体の電気化学的挙動について述べた。含ルテニウム混合金属三核錯体について、塩基性の大きく異なるピリジン誘導体を含む錯体について、錯体骨格の酸化還元挙動を調べた。その結果、配位子の塩基性が増大するにつれ、錯体骨格の酸化還元電位が負側にシフトする様子が観測された。また、得られた酸化還元電位を配位子の $\text{p}K_a$ に対してプロットしたところ、直線の相関が得られた。この結果は、過去のルテニウム三核錯体の研究報告と同様であったが、直線の傾きは配位ルテニウム三核錯体の場合より大きかった。これは、含ルテニウム混合金属三核錯体の錯体骨格は、ルテニウム三核骨格よりも配位子の塩基性に対してより敏感であることを示している。同一末端配位子を持つ錯体間で、骨格内異種金属イオン M(II) の影響を検討したところ、 $\text{Ru}_2\text{O(II,III/III,III)}$ 過程の電位に $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mg}$ という明らかな傾向を示した。

次に、酸化還元活性な末端配位子を含む錯体について、ルテニウムに配位した配位子の酸化還元挙動を調べ、電解吸収スペクトル等から酸化還元過程を帰属した。配位子として 4-benzoylpyridine(bzpy)を含む錯体では、きわめて大きな酸化還元相互作用が観測された。特に、 $[\text{Ru}_2\text{Ru(II)}-\text{CO}]$ 型ルテニウム三核錯体 $[\text{Ru}_2\text{Ru(II)}(\text{O})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6-$

(bzpy)₂(CO)]では、配位子の還元電位の分裂幅は、600mV、末端配位子の混合原子価状態均化定数 $K_{\text{com}} = 1.2 \times 10^{10}$ となり、これまでに知られている配位子間混合原子価状態とは桁違いの値を示した。この錯体は一電子目の還元中心が錯体骨格、二電子目の還元中心が二つの bzpy のうちの一つである。このことより、先に還元を受ける錯体骨格上の不対電子と、次に還元を受ける bzpy 上の不対電子の相互作用により、配位子の混合原子価状態が安定化されていると考察した。さらに、[Ru₂Ru(II)(O)(CH₃CO₂)₆-(bzpy)₂(CO)]について、ルテニウムに配位した CO の電解赤外吸収ピーク $\nu(\text{CO})$ を測定した。その結果、二電子還元状態時に原子価互変異性体を観測した。この原子価互変異性体の存在比は溶媒と温度に依存することがわかった。

第五章では本研究で得られた結果を総括し、課題と今後の展望について述べた。

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	鈴木	孝紀
副査	助教授	今村	平

学位論文題名

種々のピリジル系配位子を持つオキソアセタト架橋 含ルテニウム混合金属三核錯体および関連錯体の 置換反応性および酸化還元挙動の研究

3ケのルテニウム(Ru)原子が三角形型に配置し、その中央にオキソイオン(O^2)を持つ三核錯体は、Ruの $d\pi$ 軌道と中心酸素の $p\pi$ 軌道の相互作用からなる π 系が全体に広がっていることに特徴がある。この型の錯体では、それぞれの金属イオンの間を2ケの酢酸イオンが橋架けしており、分子全体では6ケの架橋酢酸イオンが存在する。さらに各Ruについて中心から外側に向かうもう一つの配位部位（通常末端部位と呼ぶ）が存在する。したがって、各金属イオンは6配位で歪んだ八面体型となっている。このRu三核錯体の一つのRuを他の金属イオンに置き換えた Ru_2M 型の混合金属三核錯体が知られている。この Ru_2M 型錯体では、概ね π 系は Ru_2O 部位に限定される。一方、Mの種類により Ru_2O 部位の反応性（配位子置換反応や酸化還元反応）の制御が可能となるという見方も出来る。さらには、Mの選択によりこの三核骨格に新たな機能の導入も可能である。したがって、 Ru_2M 型混合金属錯体には様々の可能性が秘められているが、合成の研究が主体で、その諸性質についてはまだあまり研究が進んでいなかった。本論文は、この混合金属型三核錯体の可能性に注目し、MがMg(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)などの2価金属イオンおよび $Ru^{II}(CO)$ である混合金属型三核錯体について、その反応性を3つの観点から調べたものである。

第一は、混合金属錯体のRuおよびM中心の末端部位の配位子置換反応性である。Ru(III)とZn(II)からなる Ru_2Zn 型混合金属錯体では、もともとRu(III)は置換不活性である一方、Zn(II)は置換活性であり、一つの骨格内に反応性の大きく異なる金属イオンが同居している。この反応性の違いを、各金属イオンの末端部位にピリジンが配位した錯体のピリジン交換反応をアセトニトリル溶液に非配位のピリジンを加えることによって 1H NMRの解析により明

らかにした。その結果、両金属イオンの配位子置換反応速度が 10^8 倍も異なることが分かり、反応性の異なる金属イオンを組み合わせた混合金属錯体の特徴を定量的に示すことに成功した。

第二は、 Ru_2 部位の酸化還元電位が、M や末端配位子の種類によりどのように変化するかを定量的に明らかにした点である。 Ru_2 部位は、(II,II)、(II,III)、(III,III)、(III,IV)の酸化状態を取るが、それらの酸化状態間の酸化還元電位はピリジル系末端配位子の塩基性が増すほど、負側にシフトした。また、M の影響も明らかにされた。これらの結果は、 Ru_2M 型錯体の酸化還元電位の制御指針を示したものでもあり、この型の錯体の反応性の制御にとっても重要な情報となる。

第三は、 Ru_2M 型錯体の二つの Ru 部分に末端配位子として配位した酸化還元活性な配位子（具体的には 4-benzoylpyridine (bzpy) や 2,2'-bipyridinium ion (mbpy⁺)）の酸化還元の情報がある Ru_2M 骨格を通して互いに伝達すること（これを酸化還元相互作用と呼ぶ）を示した点である。この相互作用の程度は、化学的に等価な二つの末端配位子の酸化還元電位の分裂の大きさにより見積もられる。末端配位子を bzpy とした場合、極めて大きな配位子間の酸化還元相互作用が観測された。酸化還元電位の分裂から見積もられる配位子間の混合原子価状態の不均化に対する安定度定数は $10^6 - 10^{10}$ に達し、配位子の関わる値としてはこれまでの観測値と比べても桁違いに大きい。さらに、この原子価状態において、電荷の局在部位が配位子の場合と金属イオンの場合である原子価互変異性体が存在することが見出され、その存在比の溶媒依存性、温度依存性が明らかにされた。これら配位子の還元に関わる一連の特徴ある挙動の発見は、対象とする混合金属錯体の π 系の特徴を引き出した画期的な成果であり、本論文の中でも最も価値のある研究成果である。

以上の成果は、混合金属型の三核錯体について、その骨格に広がる π 系の効果に着目し、配位子置換反応や、骨格ならびに配位子の酸化還元反応について、これまでに金属錯体では知られていなかったような特徴ある挙動を明らかにしたものである。これらの成果は金属錯体の新たな機能の創出の方向性を示したものでもあり、錯体化学のみならず周辺領域への波及効果も大きい。関連原著論文は 2 編あり、いずれも英文で国際誌に掲載されている。

よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと判定した。