

氏名・（本籍）	あべまさあき 阿部正明
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	理博第1319号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻
学位論文題目	酸化還元活性配位子，1-メチル-4,4'-ビピリジニウムイオンを有するオキソ-カルボキシラト架橋ルテニウム三核錯体および関連錯体の合成とその多段階可逆酸化還元挙動
論文審査委員	（主査） 教授 伊藤 翼 教授 鈴木 信男 教授 荻野 博

論文目次

第1章	序 論
第2章	新規安息香酸イオン架橋ルテニウム三核錯体の合成，構造，諸性質
第3章	酸化還元活性配位子を有するルテニウム三核錯体および関連錯体の合成，構造，分光学的性質
第4章	酸化還元活性配位子を有するルテニウム三核錯体および関連錯体の多段階可逆酸化還元挙動
第5章	総 括

論文内容要旨

第1章 序 論

多段階かつ多電子の酸化還元反応性は、多核金属錯体の特徴の一つである。構造を保持したまま多電子授受を行い得る一連の化合物は、電気化学的観点からはもちろん、種々の電解触媒としての有用性からも最近注目されている研究対象である。オキソーカルボキシラト架橋ルテニウム三核錯体(図1)は可逆な四つの1電子酸化還元過程を示す上、ある種の触媒反応性を示すなど、多電子移動系構築のための基本単位として非常に有効な多核錯体と言える。本研究では、このルテニウム三核骨格と酸化還元活性な配位子、1-メチル-4,4'-ビピリジニウムイオン(mbpy⁺)を組み合わせることによって、さらに多彩な酸化還元性を示す化合物群を開発することを第一の目的とした。このような複数の酸化還元活性配位子を金属イオンあるいは多核クラスター骨格を介して集積させた系では、しばしばボルタモグラム上に、配位子間の相互作用に起因する酸化還元波の分裂が観測される。本研究では、三核錯体骨格を通じたこの種のターミナル配位子間相互作用の程度が、どのような因子に支配されるのかを解明する観点から、金属イオンや配位子を種々修飾した一連の誘導体を合成し、酸化還元挙動を調べることを第二の目的とした。

第2章 新規安息香酸イオン架橋ルテニウム三核錯体の合成、構造、諸性質

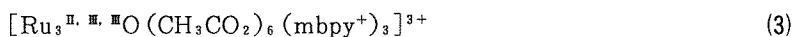
本章では、mbpy⁺誘導体合成の原料の一つとして安息香酸イオン架橋ルテニウム三核錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{EtOH})_3](\text{PF}_6)$ (1)と関連錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{py})_3](\text{PF}_6)$ (2)を新たに合成し、その分光学的性质、酸化還元挙動、2についてはさらにX線構造とターミナル配位子のpy-py-*d*₅交換反応速度を調べた。2のX線構造は(Ⅲ, Ⅲ, Ⅲ)ルテニウム三核錯体として初めてのX線構造解析例である。1, 2の諸性質は、対応する既知錯体のものと概ね類似したものである。酢酸イオン架橋錯体と比較してみると、2の酸化還元電位がより正電位側へシフトしていること、また、ターミナル配位子ピリジンの交換反応速度がより遅くなっていることは、安息香酸イオンの電子供与性が酢酸イオンに較べてより小さいことに起因していると考えられる。

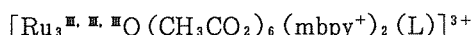
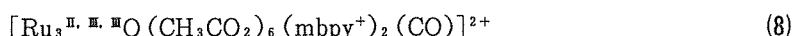
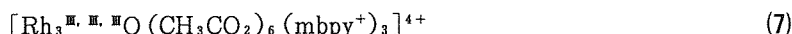
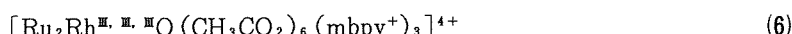
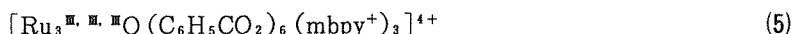
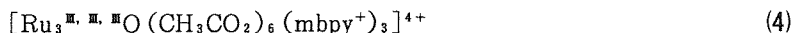
第3章 酸化還元活性配位子を有するルテニウム三核錯体および関連錯体の合成、構造、分光学的性质

本章では酸化還元活性配位子、mbpy⁺を導入した合計11種の三核錯体の合成、および電子スペクトル、¹H NMR スペクトル、赤外スペクトル等の分光学的性质を記述した。

(1) 合 成

骨格の電子状態を系統的に変化させることを念頭に置き、骨格の金属イオン、架橋カルボン酸イオン、ターミナル配位子の種類を変えた錯体、3~13を合成、単離した。





(L=H₂O (9), pyrazine (pz) (10), pyridine (py) (11),

imidazole (Him) (12), dimethylaminopyridine (dmapy) (13))

これらの mbpy⁺ 誘導体は、対応する既知錯体の合成法を参考に行ない、元素分析、¹H NMR スペクトル、質量スペクトル、電子スペクトルにより同定した。8 については、X 線構造解析を行った。

(2) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CO})(\text{mbpy}^+)_2](\text{ClO}_4)_2$ の X 線構造解析

$[\text{Ru}_3^{\text{III, III, III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CO})(\text{L})_2]$ 型錯体の X 線構造はこれまで未知であった。カルボニル配位子の配位したルテニウム (Ru 1) と酸化物イオン (O 1) との結合距離 (2.10(2) Å) は、mbpy⁺ の配位したルテニウム (Ru 2, Ru 2') と O 1 との結合距離 (1.88(1) Å) よりも長くなっており、このため 3 つのルテニウムは二等辺三角形をなしている。この結合距離の違いは、カルボニル配位子のトランス影響に基づくと考えられる。これは他の (II, III, III) 混合原子価錯体における 3 つの金属イオンが正三角形または正三角形に近い構造をとり、原子価が非局在化している事実とは対照的である。さらに Ru 1—O 1 間の dπ—pπ 相互作用は、その結合距離から弱くなっていると推定される。以上より、本錯体では原子価が局在化し、Ru 1 は II 価、Ru 2, Ru 2' は III 価であることが強く示唆される。この原子価局在性は、π 受容性の強いカルボニル基がルテニウムの低酸化数状態をより安定化させていることに基づくと考えられる。

(3) 電子スペクトル

mbpy⁺ 誘導体は対応するピリジン錯体の電子スペクトルと同じパターンを示した。吸収帯は大きく三つに大別される。関連錯体の吸収帯の帰属を基に、長波長側のものから順に次の様に帰属される。吸収帯 I : “Ru₃(μ₃—O)” 骨格内の分子軌道間の遷移; 吸収帯 II : “Ru₃(μ₃—O)” 骨格から π*(mbpy⁺), または π(mbpy⁺) から Ru₃(μ₃—O)” 骨格への電荷移動遷移; 吸収帯 III : π—π*(mbpy⁺) 遷移。mbpy⁺ 誘導体の吸収帯 II はターミナル配位子がピリジンの錯体のものよりも長波長側へシフトしている。これは mbpy⁺ の π* 軌道がより低下していることに起因しているものと考えられる。

第 4 章 酸化還元活性配位子を有するルテニウム三核錯体および関連錯体の多段階可逆酸化還元挙動

mbpy⁺ を含む一連の三核錯体の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー (CV), 微分パルスボルタンメトリー (DPV) に基づき詳細に調べた。酸化還元波の帰属は既知錯体、遊離

mbpy⁺の酸化還元電位との比較、さらに4と8については、薄層セルを用いた定電位電解吸収スペクトルの測定に基づいた。mbpy⁺誘導体では、三核骨格が“Ru₃”あるいは“Ru₂Rh”である場合、予想通りさらに多彩な多電子酸化還元能を示すことが明らかとなった。

(1) [Ru^{III}₃O(CH₃CO₂)₆(mbpy⁺)₃]⁴⁺(4)の酸化還元挙動

三核骨格に由来する4つの1電子可逆波(図2の過程I, II, III, V)と1つの1電子非可逆波(過程VII), およびそれぞれ2つに分裂した配位子に由来する可逆波(過程IVa, IVb: mbpy⁺/mbpy[•], 過程VIa, VIb: mbpy[•]/mbpy⁻)が観測された。即ちこの錯体では、少なくとも合計10電子の酸化還元がほぼ可逆に起こることになる。mbpy⁺/mbpy[•]過程は定電位電解吸収スペクトルの測定からも帰属が支持された。また配位子の還元過程には分裂が現れており、配位子間には相互作用のあることがわかる。以下、この分裂に与える要因を明らかにするため、種々の誘導体の酸化還元挙動を調べた。

最初に、金属イオンの影響を調べるため4, 6, 7のボルタモグラムの比較する。

“Ru₂Rh”(6)のmbpy⁺/mbpy[•]過程は3つに分裂し(図3: IVa, IVb, IVc), その分裂幅はそれぞれ120mV, 190mVである。一方, “Ru₃”(7)は分裂を示さなかった(図4: 過程II)。これらの事実は、配位子間の相互作用は単なる静電的な相互作用に基づくものではなく、三核骨格を通した電子的な相互作用に基づくものであることを明確に示している。また、分裂幅が大きいほど配位子間の相互作用は大きいと考えられるから、このうち“Ru₂Rh”錯体が最も大きな配位子間相互作用を示していることになる。

次に、ターミナル配位子および架橋カルボン酸イオンの影響を錯体8~13について比較する。

カルボニル配位子を導入した錯体8のmbpy⁺/mbpy[•]過程は約100mV分裂し、相互作用が比較的大きいことが示された。また、9~13については分裂は比較的小さく、サイクリックボルタモグラム上では明瞭な分裂が観測されなかった。微分パルスボルタモグラムの半値幅からその電位分裂幅を見積もった結果、含窒素配位子を導入した錯体10~13については、異種配位子の電子供与性が増大するに伴い、配位子間相互作用も増大する傾向が明らかとなった。一方、安息香酸イオン架橋錯体、7のmbpy⁺/mbpy[•]過程は分裂幅が約100mVであり、4に較べて小さくなっている。2つのカルボン酸のpK_aの大小を考慮すると、配位子間相互作用と配位子の電子供与性との相関関係はここでも成立していることがわかる。

酸化還元活性配位子を複数持つ金属錯体における配位子由来波の分裂には、一般にいくつかの要因が関与していることは明白である。本研究の三核錯体の場合、配位子間相互作用の程度は、金属イオンの違いやターミナル配位子、架橋配位子の違いに基づく骨格電子状態の変化によって系統的に変化している。この配位子間相互作用の誘導体間の程度の違いは、次の様に考察される。

(i)配位子間相互作用の大きな誘導体ほど、酸化還元電位から判断される骨格の軌道レベルはπ^{*}(mbpy⁺)レベルに近づく傾向にある。従って、両者の軌道レベルが接近するほど骨格-配位子間の相互作用はエネルギー的に有利となり、その結果、配位子間の相互作用も増大する。(ii)また、カルボニル配位子を有する8については、Ru^{III}-(μ₃-O)距離が例えば2の対応する結合距離よ

りも短くなっており、 $d\pi(\text{Ru})-p\pi(\text{O})$ 相互作用がより大きくなっていることが推定される。従って、その分配位子間相互作用も増大すると推定される。

第5章 総 括

本章では本研究を総括し、今後の展望を述べた。

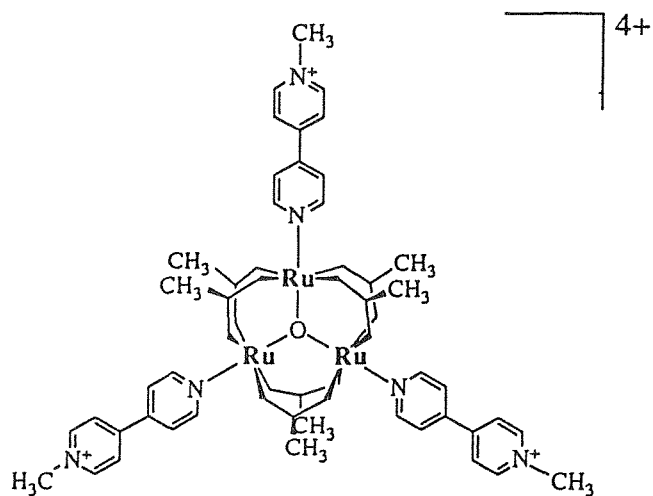


図1 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{mbpv}^+)_3]^{4+}$

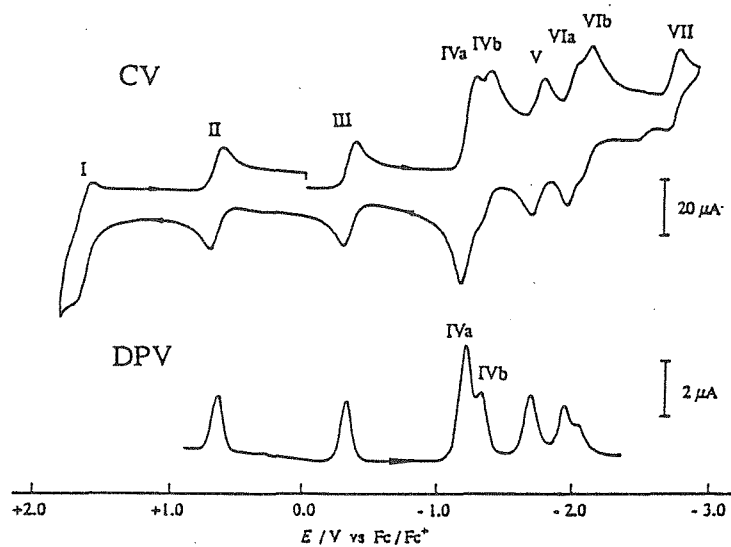


図2 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{mbpv}^+)_3]^{4+}$ (4)のサイクリックボルタモ
グラム (CV) と微分パルスボルタモグラム (DPV)

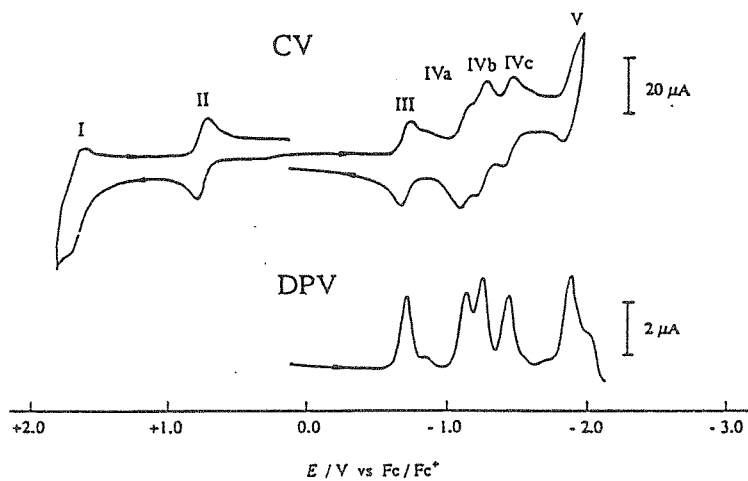


図 3 $[Ru_2RhO(CH_3CO_2)_6(mbpy^+)_3]^{4+}$ (6)の CV と DPV

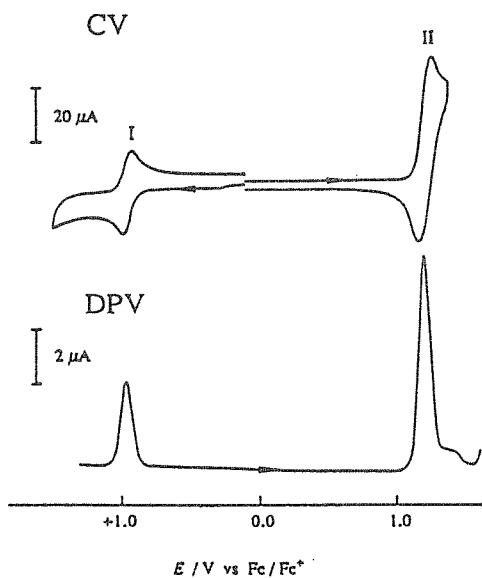


図 4 $[Ru_3O(CH_3CO_2)_6(mbpy^+)_3]^{4+}$ (7)の CV と DPV

論文審査の結果の要旨

分子の構造を保持したまま可逆的に多数の電子を授受しうる化合物は、酸化還元化学や電気化学的に興味深いだけでなく電解触媒や酸化還元触媒など有用な機能を潜在的にもつ。本論文は、表題の酸化還元活性な有機配位子をルテニウム三核錯体に配位させた新規錯体を合成し、可逆な多段階多電子移動、関連する電気化学的挙動について詳細に研究したものである。

著者は、まず、可逆な多段階多電子酸化還元挙動を示す新しい化合物系を構築することをめざし、多彩な電気化学挙動をもつことが知られているルテニウム三核錯体と酸化還元活性有機配位子1-メチル-4,4'-ビピリジニウムイオン (mbpy⁺) を組み合わせた新規錯体, [Ru₃(μ₃-O)-(CH₃CO₂)₆(mbpy⁺)₃](PF₆)₃ 合成した。そしてこの化合物の構造を NMR などでも明らかにした上で、これが分子構造を保ったまま少なくとも10個の電子を可逆的に多段階にわたって授受できる酸化還元系であることを明らかにした。また各酸化還元過程の帰属を、定電位電解スペクトルの測定、構成単位やその類縁体の酸化還元電位に基づいて明瞭に行った。

この化合物のサイクリックボルタモグラムや微分パルスボルタモグラムには、有機配位子部分の酸化還元波に明瞭な分裂がみられ、ルテニウム三核骨格を通した有機配位子間相互作用の存在が認められた。著者はこの配位子間相互作用がどのような因子によって支配されるかを解明するため、三核クラスター骨格部分のルテニウムを他の金属イオンに置換した錯体や、架橋配位子やターミナル配位子を他の類縁体に置換した誘導体十余種を新たに合成し、その電気化学的挙動を詳細に研究した。その結果、配位子間相互作用の程度は三核クラスター骨格部分の電子構造に密接に関係しており、例えば、酸化還元電位から判断される骨格の軌道レベルが mbpy⁺ の π* レベルに近づくほど、また、三核骨格部分の d π (Ru)-p π (O) 相互作用が大きいほど有機配位子間の相互作用が増大することなど、詳細な知見を得た。

この他、新規化合物についてX線解析による構造決定、配位子置換反応性を調べるなどのキャラクター化を行い、多くの新しい知見を得た。

本研究は、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、阿部正明提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。