

氏 名 小 林 克 彰

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第664号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Synthesis and Characterization of Ruthenium OxyI  
Radical Complexes

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 魚住 泰広  
教授 田中 晃二  
助教授 井上 克也  
助教授 藤井 浩  
教授 鈴木 正樹 (金沢大学)

論文内容の要旨

【序】生体中での高原子価金属オキソ錯体は、Cytochrome P-450 などの酸化反応を触媒する酵素の活性中心に存在する。酸化酵素の機能解明の観点から、人工系での高原子価金属オキソ錯体が詳細に研究されてきた。Meyer らはポリピリジルアクアルテニウム錯体を酸化することで高原子価ルテニウムオキソ錯体の合成に成功し、酸化反応についての研究を行っているが、錯体自身の酸化還元電位の制御に関しては研究報告例はない。小林君は酸化反応に有用な金属錯体触媒の開発を目指して、ルテニウムアクア錯体に酸化還元活性なジオキソレンを配位子として導入した錯体の合成を試みた。ルテニウム-ジオキソレン錯体は、ルテニウムの  $d\pi$  軌道とジオキソレンの  $\pi^*$  軌道がエネルギー的に近いため、ルテニウム-ジオキソレン間で電荷分散が起こり (eq 1)、その結果容易に酸化還元電位を制御するこ



とができる。彼は、本研究において、アクア-ルテニウム-ジオキソレン錯体として、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (1) ( $\text{trpy} = 2,2',6',2''\text{-terpyridine}$ ,  $\text{Bu}_2\text{SQ} = 3,5\text{-di-}t\text{-tert-butyl-1,2-benzosemiquinone}$ ),  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  ( $4\text{ClSQ} = 4\text{-chloro-1,2-benzosemiquinone}$ ) (2), を合成し、酸塩基平衡に伴う錯体の電子状態の変化について検討を行った。

【実験及び結果】錯体 1 及び 2 の合成はそれぞれ  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{Bu}_2\text{SQ})(\text{OAc})]$  (3),  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(4\text{ClSQ})(\text{OAc})]$  (4) の酸加水分解によって合成した。

錯体 1 (Figure 1) 及び 3 については X 線構造解析を行った。その結果、両者ともに同じ配位構造をしており、ジオキソレン配位子の C-O 結合の結合長と XPS から前者は Ru(III)-セミキノン(SQ)錯体、後者は Ru(II)-セミキノン(SQ)錯体であることが解った。

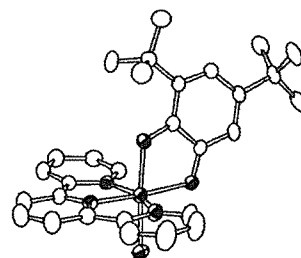
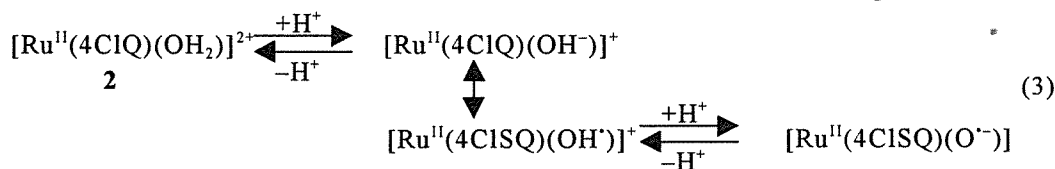
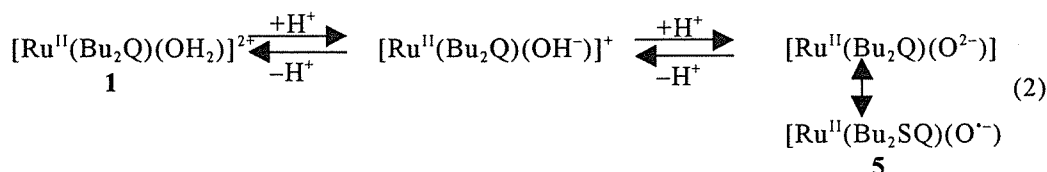


Figure 1

次にアクア配位子の脱プロトンに伴った錯体の挙動について研究を行った。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中で、錯体 1 の電子スペクトルを

測定した結果、塩基 1 当量までは、600 nm の吸収帯が 576 nm へと移動してゆき、さらに 1 当量の塩基を加えると、576 nm の吸収帯が減少し、新たに 870 nm の吸収帯の増大した。この 2 段階の変化は、それぞれ等吸収点を持ち、酸塩基に可逆なものであった。600 nm 付近の吸収帯は Ru(III)-セミキノン、870 nm の吸収帯は Ru(II)-セミキノンの電荷移動吸収帯と帰属され、2 段階目のプロトン解離においてヒドロキソ錯体からオキソ錯体となった際に Ru(III)-Bu<sub>2</sub>SQ が Ru(II)-Bu<sub>2</sub>SQ へと還元されていると考えられる。電気化学的測定により、平衡電位は塩基が 1 当量と 2 当量の間で Ru(III)-Bu<sub>2</sub>SQ/Ru(II)-Bu<sub>2</sub>SQ の酸化還



元電位を越えて Ru(III)-Bu<sub>2</sub>SQ から Ru(II)-Bu<sub>2</sub>SQ へと変化する事が判明した。この結果は電子スペクトルの結果と良い一致を示した。共鳴ラマンスペクトルの結果もこの結果を支持したことから、eq 2 に示すような[Ru<sup>II</sup>(Bu<sub>2</sub>SQ)(O<sup>•-</sup>)]種の生成が示唆される。同様な検討を錯体 **2** でも行ったところ、この錯体では1段階目のプロトン解離の際に Ru(III)-4ClSQ が Ru(III)-4ClCat へと還元されていることが解った(eq 3)。

[Ru<sup>II</sup>(Bu<sub>2</sub>SQ)(O<sup>•-</sup>)] の生成を確認するため、スピントラップ剤である DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-Oxide)を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中、-80 °Cにおいて ESR の測定を行った。その結果、2種類のシグナルが確認された (Figure 2)。 $g = 2.0264$  の線幅の広いシグナルは Ru(II)-Bu<sub>2</sub>SQ に由来し、 $g = 2.0056$  の線幅の狭いシグナルは DMPO とのスピニアダクト体と帰属される。後者は12本からなる超微細構造を持つシグナルであり、コンピューターシミュレーションによりその超微細構造定数はそれぞれ  $a_N^\alpha = 1.35$ ,  $a_H^\beta = 0.66$ , and  $a_H^\gamma = 0.15$  mT であることが分かった。同様の結果は錯体 **2** でも得られ、スピニアダクトに由来する超微細構造定数はそれぞれ、 $a_N^\alpha = 1.30$ ,  $a_H^\beta = 0.63$ , and  $a_H^\gamma = 0.21$  mT と判明した。なお、このスピニアダクトの生成は ESI-MS スペクトルによっても確認した。

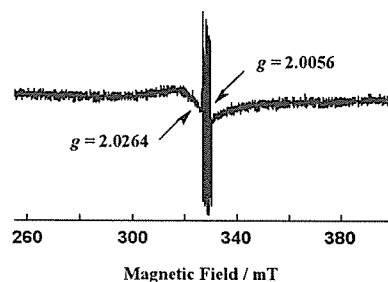


Figure 2

また、[Ru<sup>II</sup>(Bu<sub>2</sub>SQ)(O<sup>•-</sup>)]および[Ru<sup>III</sup>(4ClCat)(O<sup>•-</sup>)]種の電子状態を詳細に検討するため、極低温での ESR スペクトルの測定を行った。[Ru<sup>II</sup>(Bu<sub>2</sub>SQ)(O<sup>•-</sup>)]では  $g = 2$  付近にほぼ等方的なシグナルを、[Ru<sup>III</sup>(4ClCat)(O<sup>•-</sup>)]では3軸異方性を持ったシグナルが出現した。このことは eq 1 の共鳴式で Bu<sub>2</sub>SQ を配位子とした錯体は Ru(II)-SQ に近く、4ClSQ では Ru(III)-Cat に近い電子構造を持つことを示唆している。また、両者ともに  $g = 4$  付近にセミキノンラジカルとオキシルラジカルとの間の強磁性相互作用を示すシグナルが観測でき、このシグナルの温度変化を追跡したところ、交換相互作用定数はそれぞれ、[Ru<sup>II</sup>(Bu<sub>2</sub>SQ)(O<sup>•-</sup>)]では  $2J = 36.0$  cm<sup>-1</sup>、[Ru<sup>II</sup>(4ClSQ)(O<sup>•-</sup>)]では  $5.0$  cm<sup>-1</sup> であることが判明した。

最後に、[Ru(trpy)(Bu<sub>2</sub>SQ)(O<sup>•-</sup>)] (**5**)を錯体 **1** の強塩基性の水溶液中から結晶として単離することに成功し、X線構造解析の結果、Ru-O<sup>•-</sup>結合は単結合の性質を持つことが判明した。これは末端オキソ錯体において初めての例である。

以上のことから、Ru(III)セミキノンアクア錯体のアクア配位子のプロトン解離に伴って電子密度がより高いヒドロキソまたはオキソ配位子からルテニウムジオキソレンへと分子内電荷移動が起こり、アクア配位子由来の酸素上にラジカルが誘起されることが明らかとなった。

## 論文の審査結果の要旨

本研究では生体内酸化反応では活性中心として高原子価金属オキソ錯体が機能していることから、穏和な条件下でも活性な酸化反応触媒の開発を目指して、酸化還元活性なジオキソレン配位子を有するアクアルテニウム錯体から誘導される新規のオキソールテニウム錯体の合成を行っている。

ジオキソレン配位子として 3, 5-ジブチルセミキノンと 4-クロロセミキノンを用いてアクアルテニウム(III)-セミキノン錯体の合成を行い、それらの錯体の電子構造を X 線結晶解析および XPS の測定から明らかにしている。また、アクアルテニウム(III)-セミキノン錯体から 1 または 2 つのプロトンが解離するとオキソールテニウム(II)-セミキノン錯体が形成されることを各種の分光学的測定で明らかにしている。特に、電気化学的測定ではアクアプロトンの解離とルテニウム(III)からルテニウム(II)への還元が供役して起こっていることを明らかにしている。さらに、オキソ基に不対スピンの存在していることはオキソラジカル錯体とスピントラップ剤との共存下での ESR 測定と両者の 1 : 1 付加体の ESI-MS スペクトルによっても確認している。極低温での ESR スペクトルの測定では、アクアルテニウム(III)-セミキノン錯体から誘導されたオキソ錯体はオキソ基とセミキノンに二つの不対スピンを有する 3 重項の錯体であること、ならびに ESR の温度変化で交換相互作用定数は  $2J = 36.0 \text{ cm}^{-1}$  (ジブチルセミキノン錯体)、 $5.0 \text{ cm}^{-1}$  (4-クロロセミキノン錯体) であることも明らかにしている。さらに、強塩基性の水溶液中からオキシルラジカル錯体の結晶を単離することに成功し、X 線構造解析で初めての単結合性末端オキソ錯体であることを示した。

以上のことから、アクア Ru(III)セミキノン錯体のアクア配位子のプロトン解離によりヒドロキソまたはオキソ配位子からルテニウムジオキソレンへと分子内電荷移動が起こり、アクア配位子由来の酸素上にラジカルが誘起されることが明らかとなった。本研究は、このように初めてのオキシルラジカルを有する金属錯体の合成、構造、その電子状態を明らかにしている。

以上の研究成果は、すでに英文の学術論文に発表されており(英文:他に 1 報は投稿中)、本審査委員会では全員一致で、小林克彰君の提出論文は学位を与えるに相応しいものと判定した。