

氏 名 中村 豪

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1742 号

学位授与の日付 平成27年3月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Synthesis and Redox Reactivity of Phosphine-Substituted
Ruthenium(II) Polypyridine Complexes

論文審査委員 主 査 教授 村橋 哲郎
准教授 正岡 重行
教授 青野 重利
准教授 榎山 儀恵
准教授 鈴木 孝義 岡山大学大学院

論文内容の要旨
Summary of thesis contents

【序論】

ルテニウム(II) (以下、Ru(II)と表す。)にポリピリジルが配位した錯体は、多彩な電子状態を取ることができ、配位子のチューニングが容易であることから、光エネルギー変換やエレクトロルミネッセンスといった多岐に渡る応用例が数多く報告されている。中でも、ポリピリジル三座配位子(N-N-N)、二座配位子(N-N)、そして置換活性サイト(L)を含むRu(II)錯体([Ru(N-N-N)(N-N)(L)]ⁿ⁺)は水の酸化反応、二酸化炭素還元反応などについて精力的に研究が行われている。ところが、これら金属錯体において配位原子の種類の変化がその物性に及ぼす影響に関して研究した例は非常に少ない。

Ru(II)ホスフィン錯体もまた、オレフィンメタセシス、不斉水素化反応、光増感剤など幅広い分野への応用が期待できる分子群である。ホスフィン型配位子(P)は、ピリジン型配位子(N)よりも強力なσドナー性とπアクセプター性を持つ。よって、配位原子をP原子で置換したポリピリジル錯体の合成は、新奇反応性や物性の開拓につながると期待できる。

そこで、本博士論文では、Ru(II)ポリピリジル錯体を構成する6つの配位子のうち、1つあるいは2つのN部位をPに置換し、Pの数や位置による性質や反応性の変化について調査することとした。

【第一章】 Ru(II)ホスフィン-ポリピリジル錯体の合成と電気化学的挙動

【序】 [Ru(N-N-N)(N-N)(L)]ⁿ⁺に含まれるN-N部位をジホスフィン配位子(P-P)に交換した[Ru(N-N-N)(P-P)(L)]ⁿ⁺の報告例は少なく、その結晶構造は知られていない。さらに、1つのNをPに置換した[Ru(N-N-N)(P-N)(L)]ⁿ⁺や[Ru(P-N-N)(N-N)(L)]ⁿ⁺のような化合物の前例はない。そこで本研究では、N-N-Nとして trpy (2,2':6',2''-terpyridine)、P-Nとして Pqn (8-(diphenylphosphanyl)quinoline)、P-Pとして dppbz (1,2-bis(diphenylphosphanyl)benzene)を用い、Lとして MeCN が配位した錯体の物性に関して調査することとした。ここで、Pqnは非対称型の配位子であることから、trpyと組み合わせることで、trans型、cis型の2種類の異性体の生成が可能である。よって、その異性体間の電子状態変化についても検討することで、P原子の数並びに位置が錯体の物性に与える影響について考察することとした。

【結果と考察】 X線構造解析結果から、PqnのPによる強いトランス影響によって、cis-PNではRu-trpy間が、trans-PNではRu-NCMe間がNNよりも伸長していた。一方でPPでは、dppbzの2つのPにより、Ru-trpyとRu-NCMeの両結合が不安定化されていた。HOMO-LUMOギャップの大きさは、NN < trans-PN < cis-PN < PPの順となったが、これはPの強いπ逆供与によるdπ軌道の安定化を示唆しており、P原子の導入により錯体の電子的性質が系統的に変化させられることを示している。

続いて、外部刺激を利用した錯体の異性化挙動に関しても追跡を行った。その結果、溶液の加熱、光照射、錯体への電子注入という外部刺激を用いることで、cis-PNからtrans-PNへの異性化が進行することが明らかとなった。更に、各種実験結果並びに計算的手法による反応経路の分析を行ったところ、いずれの反応においても五配位中間体がMeCNの解離

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

によって生成し、異性化反応が進行することが明らかになった。更に、五配位中間体の生成には P 原子の *trans* 影響が強く関与することも示唆された。これらの結果から、ポリピリジル錯体へ P 原子を配位原子として導入することで、新たな異性化挙動並びに物性を示す分子群の創製に成功したと言える。

【第二章】窒素酸化物を含む Ru(II)ホスフィン-ポリピリジル錯体の酸化還元反応

【序】一酸化窒素(NO)ガスは血管拡張といった生理的効果を示すことが知られている。Ru-NO 結合は熱に対し安定である一方で、光に対し不安定である性質から、Ru-NO 錯体は光刺激を利用した特定の標的への NO 運搬へ向けた応用に期待できる。ニトロシル配位子(NO⁺)を含む Ru(II)ポリピリジル錯体は、可視光に応答して NO を脱離すると報告されているが、P を有する錯体の例はほとんど知られていない。そこで本研究では、新規光応答型 NO 錯体の開発を目的とし、*trans*-PN, *cis*-PN, PP の MeCN 配位子を NO⁺や、前駆体であるニトロ配位子(NO₂⁻)に置換した錯体の合成を行い、またそれらの錯体の物性に関して検討を行った。

【結果と考察】*trans*-PN, *cis*-PN, PP から NaNO₂ との反応により NO₂⁻ に置換した *trans*-NO₂, *cis*-NO₂, PP-NO₂ をそれぞれ得た。単結晶 X 線構造解析、吸収スペクトル・電気化学測定の結果から、MeCN を配位子として有する錯体と同様に NO₂⁻ 錯体においても P 原子の位置並びに数に応じた電子状態の変化が生じることが明らかとなった。更に、各 NO₂⁻ 錯体について、CV を測定したところ、*cis*-NO₂ は可逆な酸化還元反応を示した一方で、*trans*-NO₂ と PP-NO₂ については酸化あるいは還元反応のどちらの場合でも NO₂⁻ の解離を伴う不可逆反応を示した。これは P のトランス影響により金属配位子間が強く不安定化されたことに由来している。

更に、各 NO₂⁻ 錯体を酸と反応させることで対応する NO 錯体(*trans*-NO, *cis*-NO, PP-NO) を得ることを試みた。その結果、*cis*-NO は安定に得られたが、残り 2 種は NO⁺ 配位子が速やかに解離することが明らかとなった。これらの結果は、配位原子の数・位置に加え、置換活性配位子の種類によっても錯体の安定性・物性が大きく変化することを示しており、機能性錯体の設計・合成を行う上で重要な知見を得ることに成功したと言える。

【第三章】Ru(II)ホスフィン-ポリピリジル錯体による二酸化炭素還元反応

【序】二酸化炭素(CO₂)還元反応触媒の開発は、化石燃料枯渇問題や環境汚染問題を一挙に解決できる挑戦的な課題であるが、未だに高効率・高選択性は達成されていない。Ru(II)ポリピリジル錯体においても触媒活性を有する錯体が報告されているが、高活性な触媒の開発には至っていない。そこで、本研究では、P の導入による CO₂ 還元触媒能の向上を目的とし、研究を行った。

【結果と考察】*trans*-PN の Ar、および CO₂ 雰囲気下で CV 測定を行った。その結果、これまでに報告されている Ru(II)ポリピリジン系錯体とは異なり、1 電子目の還元反応の段階において、二酸化炭素分子が Ru 中心に配位することを示唆する結果を得た。これは、P 部位の持つ強い逆供与が Ru-CO₂ 間の結合安定化に寄与したことに由来すると考えられ、P 原子の導入により、触媒反応における律速段階に変化が生じることが明らかになった。

Summary of the results of the doctoral thesis screening

ルテニウム(II)イオンにポリピリジン多座配位子が配位した金属錯体は、多彩な電子状態を取ることができるため、光エネルギー変換、光センサー、エレクトロルミネッセンス、バイオテクノロジーといった多岐に渡る応用例が報告されている。中でも、ポリピリジン三座配位子(N-N-N)、二座配位子(N-N)、および置換活性単座配位子(L)を含むルテニウム錯体([Ru(N-N-N)(N-N)(L)]²⁺)は、水の酸化反応や二酸化炭素還元反応の触媒として機能することが知られている興味深い化合物群である。しかしながら、これらの金属錯体に対し、ピリジン部位の一部を他の配位子に置換して物性や反応性を調査した研究例は少ない。本学位論文では、[Ru(N-N-N)(N-N)(L)]²⁺型のルテニウムポリピリジン錯体を構成するピリジン部位のうち、1つあるいは2つをホスフィン配位子に置換したルテニウムポリピリジン錯体を系統的に合成し、ホスフィン配位子の数や位置による性質や反応性の変化についてまとめている。論文の概要は以下の通りである。

第1章では、ホスフィン部位が導入された新規ルテニウムポリピリジン錯体の合成、X線構造解析、電気化学的および分光化学的性質についてまとめている。ルテニウム-配位原子間の結合距離の伸長やHOMO軌道のエネルギー準位の変化は、ホスフィン配位子の強い σ 供与性および π 逆供与性によりそれぞれ説明される。また、非対称な二座配位子を用いた際に生じる2つの幾何異性体間において、熱異性化、光異性化および還元に伴う異性化が進行することを見出し、その反応機構について考察されている。

第2章では、単座配位子としてニトロ配位子(NO₂⁻)やニトロシル配位子(NO⁺)を含む新規ルテニウムポリピリジン錯体の合成、X線構造解析、および反応性について書かれている。各ニトロ錯体のサイクリックボルタンメトリーの結果、ニトロ配位子がホスフィン部位のトランス位に位置する場合には、酸化あるいは還元反応のどちらの場合でもNO₂⁻の解離を伴う不可逆反応を示した。これはホスフィン部位のトランス影響によりRu-NO₂⁻間が強く不安定化されたことに由来する。同様に、各ニトロ錯体と酸との反応により対応するニトロシル錯体の合成を試みたところ、ホスフィン部位がニトロ配位子のシス位に位置する場合には安定にニトロシル錯体が合成できる一方、ホスフィン部位がトランス位に位置する場合にはニトロシル配位子の速やかな解離が確認された。

第3章では、ホスフィンが導入されたルテニウムポリピリジン錯体を触媒として用いた二酸化炭素還元反応について検討している。単座配位子のトランス位にホスフィンが導入された錯体のサイクリックボルタンメトリーを、Ar雰囲気下およびCO₂雰囲気下で行ったところ、CO₂雰囲気下では第一還元波が正側にシフトすることが見出され、電子移動に伴い二酸化炭素の捕捉が進行することが示唆された。これは、これまでに報告されているルテニウムポリピリジン錯体では見られなかった現象であり、ホスフィン部位の π 逆供与が、Ru-CO₂間の結合安定化に寄与したと考察されている。

以上のように、本学位論文では、ルテニウムポリピリジン錯体を構成するピリジン配位子のうち1つあるいは2つをホスフィン配位子に置換した錯体を系統的に合成することに成功し、ホスフィン配位子の数や位置がルテニウムポリピリジン錯体の性質や反応性に与

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

える影響に関して詳しく調査されており、学術的意義は大きいと認められる。以上より、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。