

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

オキソカルボキシラト架橋ルテニウム三核錯
体のピラジン架橋多量体における混合原子価
状態

Mixed Valence State of Oligomers of Pyrazine
Bridged Oxo-Carboxylato Triruthenium
Complexes

申 請 者

大津	博義
Hiroyoshi	OHTSU

化学・生命化学専攻 錯体化学研究

2010 年 12 月

混合原子価錯体は一つの錯体の中に複数の同一金属イオンを含み、その金属が異なる酸化数をもつ錯体であり、その錯体を構成する構成成分の物性を保ちつつも元の錯体にはない新たな物性をもつ可能性があるため、非常に興味深い研究対象である。混合原子価錯体は特異な物性を示すことで特徴的であるとともに、分子デバイス、例えば QCA(量子ドットセルオートマトン)や分子ワイヤなどを構築する上でその基礎となる概念の一つであり、混合原子価状態の理解や定量化はこれらの分子デバイス構築の上で非常に重要である。

混合原子価状態において中程度の相互作用を示す場合(いわゆる class II), その構成成分間に分子内電子移動が起こる。この分子内電子移動の速度の見積もりは骨格間の相互作用を知る上で非常に有用である。この分子内電子移動速度は一般的には近赤外領域の電子遷移(原子価間電荷移動遷移)に基づいて算出されるが、この手法は間接的なモデルを用いたものであり多くの近似が含まれているため、正確な分子内電子移動速度を見積もるには十分ではない。近年、伊藤、Kubiak らは化学交換速度を見積もる動的 NMR と同様の手法を赤外吸収スペクトルに拡張した、より直接的な手法を用いて、分子内電子移動によりブロード化したスペクトルの線形をシミュレーションすることにより分子内電子移動速度を見積もることができることを報告した。この解析においてはカルボニルを配位子として有するオキソ-アセタト架橋ルテニウム三核錯体をユニットとして、これをピラジンで架橋した二量体 $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CO})(\text{L})\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)]$ (L=pyridine, 4-dimethyl-aminopyridine, 4-cyanopyridine) が用いられた。この錯体では、一電子還元状態においてユニット間の混合原子価状態が発現することが知られている。この混合原子価状態において、片方のユニットは無電荷であり、もう片方が -1 価の状態になっており、ユニット間で熱的に電子移動が起こっている。この錯体のカルボニル伸縮振動のピークを解析し、IR の time scale (10^{12}s^{-1}) 程度の非常に速い分子内電子移動速度が求められた。

しかし、これらの測定はある限られた系のみについて研究されているだけであり、観測されるスペクトルも二つのピークがほぼ融合したスペクトルあるいは二つのピークが若干ブロード化したもののいずれかだけであり、中間の状態のスペクトルは観測されておらず、より一般的な系への適用が望まれる。

そこで本研究では、CO 以外の配位子のうち線形解析に適した赤外吸収を示す配位子の探索およびそれを用いた二量体の合成および解析を行い、また、末端配位子以外にも Ru 三核ユニットの架橋カルボン酸イオンを変化させることにより、より広範な相互作用を示す二量体を合成し、それらの骨格間相互作用および分子内電子移動速度を求め、さらに二量体を拡張した三量体についても架橋カルボン酸イオンの影響についての研究を行った。

本論文は七章から構成されており、以下にその概要を示す。

第一章は序論であり、本研究を行うにあたっての背景として、混合原子価状態およびルテニウム三核錯体に関するこれまでの研究についてまとめ、本研究の目的を述べる。

第二章では、CO および第三章で述べる NO 以外の配位子を用いた新規の Ru 三核錯体の合成、性質、およびその二量体への赤外吸収線形解析への適用性について述べる。他の部分の赤外吸収と重ならない吸収を示す可能性のある配位子として、多重結合を有するチオシアン酸イオン(NCS^-)、亜硝酸イオン(NO_2^-)、アジ化物イオン(N_3^-)を用いて新規の Ru 三核錯体の合成を行った。また、これらの配位子は Ru 三核錯体の末端配位子としては用いられてこなかった陰イオン性の配位子であること、 NCS^- 、 NO_2^- については両座配位子であることから、それらの錯体自体の性質についても興味をもたれた。チオシアン酸イオンを用いた場合、*N*-配位錯体のみ得られたのに対し、亜硝酸イオンを用いた場合は *N*-配位錯体と *O*-配位錯体の平衡混合物が得られた。 ^1H NMR 測定および CV 測定からこの異性化平衡は単離することができないほど速いものであることが分かった。赤外線形解析への適用の可否について検討したところ NCS 錯体は他のピークと重ならない領域に CN 伸縮振動のピークが観測され、また、酸化状態によってピークがシフトすることが明らかになったものの、そのシフトは約 10cm^{-1} であり解析には向かないことが明らかになった。しかし、 N_3^- に関しては約 50cm^{-1} であり、線形解析の適用への可能性を示した。

第三章では、二量体のカルボニルを等電子構造であるニトロシルに変えた二量体 $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{NO})(\text{L})\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)](\text{PF}_6)_2$ の合成および、その混合原子価挙動について述べる。CV 測定から、この二量体では CO 二量体とは異なり、 $\text{Ru}(\text{III}, \text{III}, \text{II})/\text{Ru}(\text{III}, \text{II}, \text{II})$ 過程だけでなく、 $\text{Ru}(\text{III}, \text{III}, \text{III})/\text{Ru}(\text{III}, \text{III}, \text{II})$ 過程に関しても混合原子価状態が発現していることが分かった。NO 配位子は一般的に non-innocent な性質を有するためこのような二種類の混合原子価状態が発現したと考えられる。この系において、電解 IR 測定から NO 伸縮振動のスペクトル線形を解析することにより、その混合原子価状態における分子内電子移動速度を求めることに成功した。これはカルボニル伸縮振動以外の赤外吸収帯を用いて分子内電子移動速度を求めた初めての例である。

第四章では、種々の架橋カルボン酸を有する二量体 $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{CO})(\text{L})\}_2-(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)](\text{R}=\text{CMe}_3 \text{ or } \text{C}_6\text{H}_5)$ の合成とその混合原子価挙動について述べる。架橋カルボン酸としてこれまでの酢酸よりも $\text{p}K_a$ (電子供与性)の大きいピバリン酸および $\text{p}K_a$ の小さい安息香酸とした二量体を合成し、その混合原子価挙動を CV 測定および電解 IR 測定により検討した。CV 測定から、還元側で酢酸架橋の錯体の場合と同様に一電子還元状態で混合原子価状態が発現していた。この混合原子価状態の安定性および、骨格間の電子的相互作用の程度を表す電位の分裂幅を比べ

た場合、架橋カルボン酸がピバリン酸の場合と酢酸の場合は同程度であり、安息香酸の場合は酢酸の場合より小さくなった。これは架橋カルボン酸の電子供与性の順に一致しない結果であった。このことを精査するために、電解 IR 測定から得られる混合原子価状態の IR スペクトルの吸収線形解析により分子内電子移動速度を求めたところ、CV が示す結果と同様にその分子内電子移動速度の順はピバリン酸、酢酸、安息香酸であった。これはルテニウム三核錯体内での還元電子の電荷分布の効果によるものであると考えられ、混合原子価状態の骨格間相互作用を制御する場合に、骨格のエネルギー準位の差以外にも重要なパラメータがあることを示した。

第五章では、上記で述べた二量体を更に拡張した三量体 $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6-(\text{CO})(\text{L})\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{CO})\}]$ に関して、その合成と混合原子価挙動について述べる。末端ユニット間の混合原子価状態に与える中央ユニットの骨格のエネルギー準位の影響を調べるため、架橋カルボン酸としてピバリン酸および安息香酸を有する三核錯体を中央ユニットに、酢酸を有する三核錯体を末端ユニットにもつ三量体を合成し、その末端ユニット間の混合原子価挙動を電気化学的測定により調べた。中央ユニットが酢酸架橋三核錯体の場合と同様に二電子還元状態で末端ユニット間の混合原子価状態が発現した。この混合原子価状態における電子的相互作用は、中央ユニット架橋カルボン酸が安息香酸 < 酢酸 < ピバリン酸の順に大きくなり、特に、中央ユニットにピバリン酸架橋三核錯体をもつ三量体では二量体と同程度の強い電子的相互作用が見られた。これは、混合原子価錯体において還元されている中央ユニットの電子が相互作用する末端ユニットにまで非局在化している影響であると考えられる。このため、末端ユニット間は二量体に比べ 1 ユニット分離れているにもかかわらず非常に大きな相互作用が見られたと考えられる。

第六章では、関連するその他の混合原子価錯体について述べる。二座キレート部を三か所所有する六座配位子である、ヘキサアザトリフェニレン(HAT)は多核ルテニウム錯体を形成するのに有用である。特に、複核錯体を形成した場合、その錯体自身がビピリジンと同様の配位子として働くことが期待できるため、異種金属イオンを導入することでその混合原子価状態を制御できると考えられる。そこで、HAT を架橋配位子にもつルテニウム三核錯体、複核錯体を合成し、その混合原子価挙動を検討した。ルテニウムとして末端配位子に NH_3 を有する錯体を用いた場合、比較的安定な混合原子価状態が発現した。また、異種金属イオンを加えることにより電位の分裂幅が小さくなり、混合原子価状態における電子的相互作用の制御に成功した。

第七章では、本研究で得られた結論を総括して述べる。

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名 大津 博義 印

(2011年10月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	<p>○“Syntheses and Properties of a Series of Oxo-Centered Triruthenium Complexes with Thiocyanate and Nitrite as Terminal Ligand” <i>Inorg. Chim. Acta.</i>, <i>accepted</i> <u>H. Ohtsu</u>, N. Oka, T. Yamaguchi</p> <p>○“Mixed-Valence State of a Pyrazine-Bridged Dimer of Oxocarboxylatotruthenium Complexes with a Nitrosyl Ligand” <i>Inorg. Chem.</i>, 2011, 50, 7382-7384. <u>H. Ohtsu</u>, N. Fujiwara, T. Yamaguchi</p> <p>○Synthesis and electrochemical properties of bipyrimidine bridged triruthenium complexes” <i>Dalton. Trans.</i>, 2011, 40, 7502-7504. <u>H. Ohtsu</u>, J. Kitazume, T. Yamaguchi</p>
講演	<p>“Mixed Valence Chemistry of Dimers of Oxo-carboxylato Triruthenium Complexes” 39th International Conference on Coordination Chemistry, Adelaide, July, 2010, 094 <u>H. Ohtsu</u>, T. Yamaguchi</p> <p>“Mixed Valence Chemistry of Pyrazine Bridged Trimer of Oxo-carboxylato Triruthenium Complexes” 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka, September, 2010, 3Ic-13 <u>H.Ohtsu</u>, T. Yamaguchi, N. Tsushima, T. Ito</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>“ニトロシルを有するオキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体のピラジン架橋二量体における混合原子価状態” 第 60 回錯体化学討論会，大阪，2010 年，9 月，2B-05 <u>大津博義</u>，藤原直也，山口正</p> <p>“オキソカルボキシラト架橋ルテニウム三核錯体多量体における混合原子価状態” 錯体化学若手の会関東支部 2010 年度前期勉強会，東京，2010 年，5 月 <u>大津博義</u></p> <p>“亜硝酸イオンを配位子にもつオキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体の合成と性質” 日本化学会第 90 春季年会，東京，2010 年，3 月，3PA-067 <u>大津博義</u>，岡那央樹，山口正</p> <p>“オキソカルボキシラト架橋ルテニウム三核錯体二量体の混合原子価状態における分子内電子移動速度への架橋カルボン酸イオンの影響” 第 59 回錯体化学討論会，長崎，2009 年，9 月，3Ba-12 <u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“アジ化物イオンを配位子にもつオキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体のピラジン架橋二量体における混合原子価状態” 第 59 回錯体化学討論会，長崎，2009 年，9 月，1PB-016 <u>大津博義</u>，岡那央樹，山口正</p> <p>“シクロメタレート型白金(IV)錯体の合成と発光挙動” 日本化学会第 3 回関東支部大会，東京，2009 年，9 月，P2-009 <u>大津博義</u>，阿部紀子，山口正</p> <p>“ヘキサアザトリフェニレン架橋ルテニウム複核錯体の混合原子価状態” 日本化学会第 89 春季年会，東京，2009 年，3 月，2PA-116 <u>大津博義</u>，八木佑介，山口正</p> <p>“カルボニル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のピラジン架橋三量体および四量体の合成と混合原子価状態” 第 58 回錯体化学討論会，金沢，2008 年，9 月，1Ac-05 <u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“Hexaazatriphenylene 誘導体を架橋配位子としてもつ Ru 多核錯体の合成と混合原子価状態” 日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年，3 月，4PA-028 <u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“Synthesis and properties of Ru trinuclear complexes with pseudo-halide ion ligand” 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, July, 2007, PA-10 <u>Hiroyoshi Ohtsu</u>, Tadashi Yamaguchi</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>“種々の擬ハロゲン化物イオンを配位子にもつ Ru 三核錯体の合成と性質” 日本化学会第 87 春季年会，大阪，2007 年，3 月，1PB-048 <u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“チオシアン酸イオンを配位子にもつオキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体の合成と性質” 第 56 回錯体化学討論会，広島，2006 年，9 月，2Ab-18 <u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“ピラジン架橋ルテニウム三核クラスター二量体の電解ラマンスペクトル” 日本化学会第 86 春季年会，東京，2006 年，3 月，1PB-050 <u>大津博義</u>，山口正</p>
その他 (講演)	<p>“ヘキサアザトリフェニレンを架橋配位子に有するルテニウム多核錯体の混合原子価状態” 第 60 回錯体化学討論会，大阪，2010 年，9 月，2B-06 八木佑介，上本沙知，<u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“オキソアセタト - ルテニウム三核錯体二量体の混合原子価状態の架橋配位子依存性” 第 60 回錯体化学討論会，大阪，2010 年，9 月，1PB-04 柴田浩平，<u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“<i>N,N'</i>-di-<i>tert</i>-Bu-σ-phenylenediamine を配位子に有する錯体の合成と電気化学的挙動” 日本化学会第 3 回関東支部大会，東京，2009 年，9 月，2A5-09 布施健志，野村大河，<u>大津博義</u>，山口正</p> <p>“Synthesis and Photo Luminescent Property of Cyclometalated Platinum(IV) Complexes ” 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Sapporo, July, 2009, P132 Tadashi Yamaguchi, Noriko Abe, <u>Hiroyoshi Ohtsu</u></p> <p>“ジイミノベンゾセミキノナト(-1)誘導体を配位子として持つ銅錯体の合成と性質” 第 58 回錯体化学討論会，金沢，2008 年，9 月，1Ab-02 山口正，大下剛史，<u>大津博義</u></p>