

氏 名	もちづき 望 月 かつ 勝 のり 紀
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2680 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 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	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Syntheses, Structures, and Properties of Diruthenium Complexes with Ligand-Unsupported Metal-Metal Bonds (非架橋型金属間結合を有する二核ルテニウム錯体の合成と構造及び性質に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 北 川 進 教 授 村 上 正 浩 教 授 榊 茂 好

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配位子による二つの金属イオン間の架橋構造をもたない金属-金属結合(=非架橋型金属-金属結合)を有する二核ルテニウム錯体の合成、構成要素の修飾による分子構造と電子構造及び物性の制御、非架橋型構造に由来する特異的性質の解析をまとめたものであり、序論及び本論5章からなっている。

序論では、金属-金属結合を有する化合物の背景について述べた後、非架橋型金属-金属結合を有する錯体について研究する目的と意義並びに各論の要点が述べられている。

第1章では、配位子上の置換基及び二核ルテニウム中心の酸化状態が、非架橋型金属-金属結合を有する二核錯体の構造及び性質をどのように制御するかを調べるため、電子的性質及び立体的性質が異なる6種類のカテコール誘導体を用いて二核錯体 $\text{Na}_n[\text{Ru}_2(\text{R}_4\text{Cat})_4]$ ($n=3$ and 2 ; R_4Cat =カテコラート誘導体)を合成した。単結晶構造解析により、置換基の電子的効果を反映した Ru-Ru の伸縮や立体的効果を反映した Ru-Ru のねじれを見出し、これまで研究されてきた架橋型錯体の金属-金属結合に比べ、非架橋型錯体の金属-金属結合が柔軟性に富んでいることを明らかにした。さらに置換基の電子的効果が化合物の酸化還元挙動を制御することを示した。また、異なる酸化状態の二核ルテニウム中心をもつ錯体を化学的酸化により合成した。EPR 測定により二核中心の電子構造を明らかにし、化学的酸化に伴う分子構造変化を金属-金属結合の結合次数の変化と関連づけて説明した。

第2章では、二核ルテニウム中心及びカテコラート配位子から形成される二核構造が有する負電荷に注目した。カウンターカチオンが異なる $\text{A}_2[\text{Ru}_2(\text{DTBCat})_4]$ ($\text{A}^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{and Rb}^+$, $\text{DTBCat}=3,5\text{-di-}tert\text{-butylcatecholate}$; $\text{A}^+=\text{Na}^+$ and $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, $\text{DTBCat}=3,6\text{-di-}tert\text{-butylcatecholate}$)を合成し、カウンターカチオンに依存しない類似の二核構造の形成を単結晶構造解析により示した。溶液状態における電気化学測定や分光学測定により物理化学的性質のカチオン依存性を見出すと共に、溶媒効果による静電相互作用の制御が可能であり、これに伴い二核錯体の物理化学的性質が大きく変化することを明らかにした。

第3章では、 $\text{Na}_2[\text{Ru}_2(3,5\text{-DTBCat})_4]$ が潜在的に有する幾何異性体について検討した。溶媒及び温度制御により3種類の異性体が選択的に合成可能であることを $^1\text{H-NMR}$ 測定により見出すと共に、そのうち2種類の異性体の結晶構造を明らかにした。熱力学的に安定な構造から速度論的に安定な構造への異性化が溶媒の極性による異性化制御で進行することを見出し、3種類の異性体の選択的異性化反応を実現した。さらに Na^+ カチオンの非配位性カチオン ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$) へのカチオン交換による異性化の進行を見出し、カチオン-アニオン相互作用が異性化を抑制していることを明らかにした。

第4章では、第1章で示された“金属-金属結合のねじれに関する構造柔軟性”に着目し、溶液中でのねじれ運動について検討した。 $\text{Na}_2[\text{Ru}_2(3,6\text{-DTBCat})_4]$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの温度依存性を、単結晶構造解析により得られた構造情報をもとに解析し、温度依存性が Ru-Ru 結合軸に沿ったねじれ運動の速度の変化であることを明らかにした。また、回転に対する置換基の立体障害が比較的小さいと考えられる $\text{Na}_2[\text{Ru}_2(3,6\text{-DTBCat})_2(\text{H}_4\text{Cat})_2]$ の運動性が $\text{Na}_2[\text{Ru}_2(3,6\text{-DTBCat})_4]$ より高いことを示した。

DTBCat)₄] よりも低い可能性を示唆する結果が得られた。Na₂[Ru₂(3,6-DTBCat)₂(H₄Cat)₂] の結晶構造は Ru—Ru 結合がねじれていないことから、縮体のとけた Ru—Ru 三重結合がねじれ運動を抑制していることが考えられる。

第5章では、二核錯体の配位子が酸化還元活性なカテコラート誘導体であることに注目し、錯体の酸化還元に伴う電荷分布の変化に注目した。[Ru₂(3,6-DTBCat)₄]²⁻ の一電子酸化体である [Ru₂(3,6-DTBDiox)₄]⁻ (Diox=Cat or SQ; SQ=semiquinonate) は、単結晶構造解析により類似の二核構造を保持していることが示された。ESR 測定及び分子軌道計算により、この二核錯体の電子構造は、不対電子が分子全体に非局在化した特異な状態、即ち [Ru₂⁷⁺(3,6-DTBCat)₄]⁻ と [Ru₂(3,6-DTBCat)₃(3,6-DTBSQ)]⁻ の共鳴状態として示されることを明らかにした。この結果から、配位子の酸化還元能を利用することで新しい二核錯体の電子構造の自由度が高められることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新しい“金属クラスターの設計指針”を開発することを目標に、非架橋型の金属—金属結合と酸化還元活性な配位子を有する金属クラスター錯体の合成、構成要素の修飾による構造及び物性の制御、非架橋型構造に由来する特異的な性質の解析をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 6種のカテコール誘導体を用いて非架橋型金属—金属結合を有する二核錯体を系統的に合成し、置換基の立体的性質・電子的性質が分子構造及び電気化学的性質に与える影響について検討した。その結果、非架橋型の金属—金属結合を有する錯体の分子構造及び酸化還元挙動等の物理化学的性質を置換基によって柔軟に制御可能であることを明らかにした。
2. 金属中心とカテコラート配位子からなる二核構造が有する負電荷に注目し、種々のアルカリ金属カチオン及び非配位性のカチオンを用い新規化合物群を創製すると共に、カウンターカチオンとの静電相互作用に関する系統的研究を行った。また、これらの異性化反応及びねじれ運動を見出し、非架橋型構造に由来する特異的な諸性質について明らかにした。
3. 不対電子が分子全体に非局在化する特異な電子構造を有する二核錯体を合成し、その結晶構造及び電子状態を明らかにした。この結果により、配位子の酸化還元能を利用することで、二核錯体の電子構造の自由度が高められることを示した。

本論文は、従来のクラスター錯体の研究指針とは異なる独創的な視点から金属—金属結合を有する新規二核錯体系を創製し、得られた錯体の構造と物理、化学的機能の関係を明らかにしたものであり、金属クラスター錯体の理解を深める知見を与えたものと高く評価される。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。