

論文内容の要旨

論文題目

Creation of Novel Redox-active Multinuclear Transition Metal Complexes
and Manipulation of their Internuclear Electronic Interaction
(新規レドックス多核遷移金属錯体の創製と核間電子相互作用の制御)

氏名 邨次 智

本論文はレドックス核間の電子的相互作用の発現および制御が可能な多核遷移金属錯体についての研究を記述したものであり、以下の5章からなる。

【第1章：緒言】 電子移動反応は生体内における光合成システム、導電性ポリマーなどの機能性分子や多電子触媒反応など様々な化学系において重要な役割を果たしている。電子移動の研究では、Marcus や Hush の理論や Taube の混合原子価錯体(M-B-M⁺)における原子価間電子移動の研究、ドナーアクセプター接合系(D-B-A)、光誘起電子移動、電極電子移動(1電子移動(SET)、多電子移動(MET))など多岐にわたり、架橋部位Bの性質に注目が集まっている。種々の分子構造の架橋部位Bの導入による、電子移動を支配する因子やメカニズムの研究は数多く行われている。電子移動を制御する試みもなされ始めているが、架橋部位Bの性質自体を変化させることで電子移動制御を行う例は殆ど知られていない。

本研究では、分子内電子移動の能動的制御を目指し、電子の動きに摂動を与えることが可能な架橋部位(active bridging unit)を組み込んだレドックス多核遷移金属錯体系を新規に創製した。第2章では、モリブデンカルボニル基を active bridging unit として組み込んだメタラジチオレン異種金属錯体を創製し、中心金属に依存した錯体の基礎物性を解明し、ジチオレン錯体間の電子的相互作用を電極電子移動(SET、MET)の変化として調べた。第3章、第4章では、フォトクロミック分子、ジメチルジヒドロピレンを active bridging unit として組み込んだ新規錯体を創製してその基礎物性を解明し、光によるレドックス核間の電子的相互作用の可逆変換を調べた。

【第2章：ジチオラト架橋異種金属三核錯体[M₂Mo](M= Co, Rh)のレドックス特性とカルボニル基の架橋構造変化】 本研究ではレドックス核にコバルタジチオレン(3)及びロダジチオレン(4)、架橋部位として遷

移金属原子であるモリブデンカルボニル錯体を用い、カルボニル基の柔軟な配位形式が active bridging unit となることを期待した異種金属三核錯体 $[(C_5Me_5)_2Co_2Mo(CO)_2(S_2C_6H_4)_2]$ (**[Co₂Mo]**, **1**) および $[(C_5Me_5)_2Rh_2Mo(CO)_2(S_2C_6H_4)_2]$ (**[Rh₂Mo]**, **2**) を新規に創製した(図 1)。**1, 2** の構造、物性の解明、特に金属-金属結合、金属-カルボニル結合の詳細な評価、種々の支持電解質-溶媒系におけるレドックス反応とそれに伴う混合原子価状態の安定性、電極電子移動(SET、MET)の変化とそれに伴う錯体の架橋部位の構造、電子状態変化について詳細に検討した。単結晶 X 線構造解析より **1, 2**(図 2)は金属原子 M (M = Co, Rh) と Mo 原子の間に 2 本の M-Mo 結合を有する類似構造をとることがわかり、また 2 本のカルボニル基(C≡O)は Semibridging 構造をとることが分かった。Mo と 2 本の C≡O との結合長は **2** のほうが短く、したがって **2** では M-Mo 結合を介した Mo から M への電子供与が **1** より小さく、Mo から C≡O への電子供与が **1** より大きいことが分かった。M と C≡O の距離も **2** のほうが短く、M からの電子逆供与が大きいことが分かった。これは IR の C≡O 伸縮振動数、及び ¹³C NMR の電子密度からも示された。

2 の CV では、用いた支持電解質-溶媒によらず 1 段階の 2 電子還元再酸化波が観測され、CV のシミュレーションでは第一、第二酸化還元電位 $E^{0'}_1, E^{0'}_2$ の値の大小が逆転し、 $\Delta E^{0'}$ は負の値をとることがわかった(図 3a,b)。**2²⁻** の DFT 計算による最安定構造(図 4a)はカルボニル基が Bridging C≡O で、基底三重項状態と求められた。**2²⁻** が生成する電位を印加した電気化学還元 IR スペクトルにおける 2 本の C≡O 伸縮振動の低波数シフト(図 4b)、及び **2²⁻** の ESR スペクトルの Rh^{II} 由来の $g=2$ のシグナル、及び $g=4$ の禁制遷移シグナルから実験的に支持された。したがって **2** では Rh^{III}→Rh^{II} の 1 段階 2 電子還元に関連して C≡O の Semibridging から Bridging への構造変化及び基底スピン状態変化が起こることがわかった(スキーム 1)。

一方、**1** の支持電解質-溶媒を変えた CV(図 3c-f)では、 $\Delta E^{0'}$ が正である 1 電子ずつ 2 段階の 2 電子還元再酸化波において、支持電解質のカチオンサイズを小さく、溶媒の極性を小さくするほど $\Delta E^{0'}$ の値の減少傾向が観測され、**2** と同様、 $\Delta E^{0'}$ が負となる場合も見出された(図 3f)。した

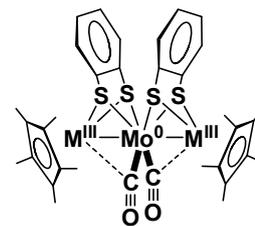


図 1. 異種金属三核錯体 **[M₂Mo]** (**1**: M=Co, **2**: M=Rh)。

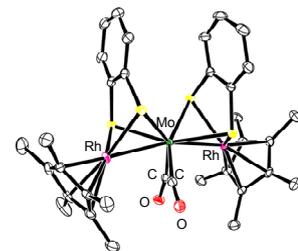


図 2. **2** の ORTEP 図。

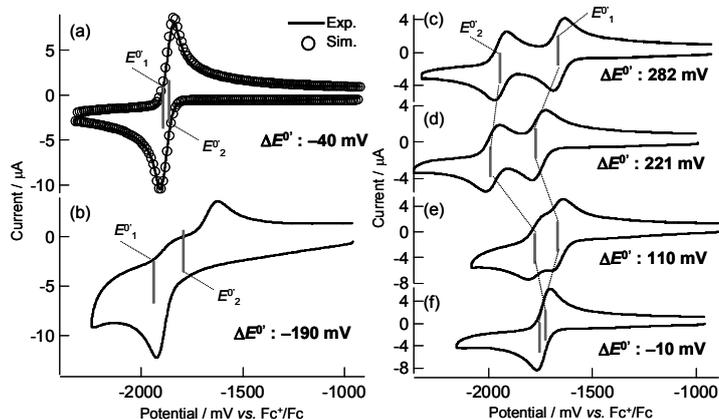


図 3. (a,b) **2** の CV と $\Delta E^{0'}$ 。(c-f) **1** の CV と $\Delta E^{0'}$ 。(a,c: 0.1 M Bu₄NClO₄-MeCN/toluene [1:1 (v/v)], b,f: 0.1 M NaBPh₄-THF, d: 0.1 M Bu₄NClO₄-THF, e: 0.1 M NaBPh₄-MeCN/toluene [1:1 (v/v)], a,b,f: $\Delta E^{0'}$ はシミュレーションより算出, 100 mVs⁻¹)

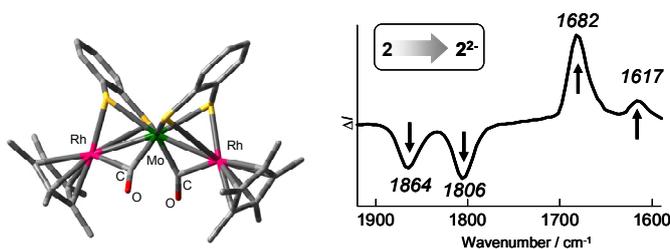
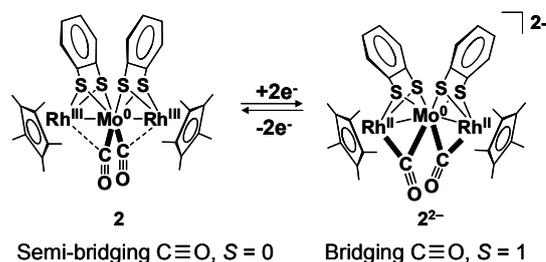


図 4. (a) **2²⁻** の最安定構造[DFT(B3LYP)]。(b) **2** の印加電圧-1.85V (vs Fc⁺/Fc)における電気化学還元 IR スペクトル(差スペクトル, 0.1 M NaBPh₄-THF)。

スキーム 1



が、**1** は支持電解質-溶媒系により ΔE^0 を正から負の値まで自在に変化できることが示され、どちらの場合にも電気化学還元 IR スペクトルにおいて $C\equiv O$ の Semibridging から Bridging への構造変化が関与していることが明らかとなった。

【第3章：ジメチルジヒドロピレンを架橋部位として用いた配位子および遷移金属錯体の光化学、電気化学特性】

ジメチルジヒドロピレン(DHP)類は可逆な光異性化により自身のレドックス活性[フェロセン (Fc)と近接した 1 電子酸化還元電位]の On/Off ができる。本研究ではこの性質を持つ DHP(**5**)を active bridging unit として利用し、**5** の 4,9 位にテルピリジン部位を有する新規配位子 **6**, **7**、ルテニウム(ビス)テルピリジン複核錯体 **8**, **9**、フェロセニルエチニル基を有する複核錯体 **10** を新規に創製し、光異性化により架橋部位のレドックス On/Off による電子的相互作用の可逆変換を目指した。**6**, **7** では UV-vis スペクトルの帰属を **5** と比較して行った。**6** は可視光

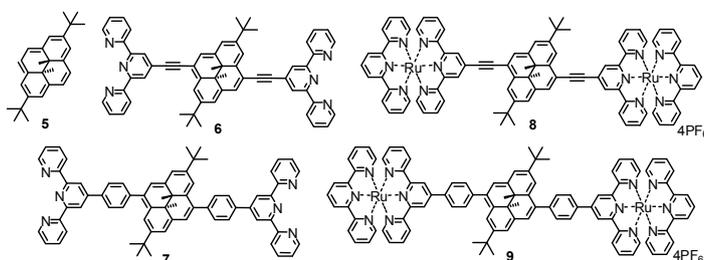


図 5. DHP(**5**)、新規配位子及び錯体

(470-700 nm)照射による光異性化が観測されなかったが **7** では光異性化が観測された。また **6** は **7** より強度の高い蛍光が観測された。錯体 **8**, **9**, **10** はいずれも光異性化を示さなかったが、**8** は室温において発光特性を有し、励起スペクトルとの対応から DHP 部位からの蛍光であることがわかった。**10** は CV 測定において 2 個のフェロセン(Fc)部位由来のブロードな 2 電子酸化還元波を示し、酸化還元電位差 $\Delta E^0 (= E^0_2 - E^0_1)$ は 62 mV と求まった(図 6)。

DHP は Fc 間の電子的相互作用を発現する有用な架橋部位であることが示された。

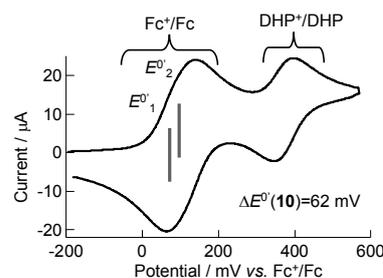
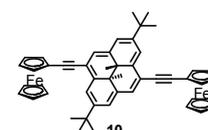


図 6. **10** の CV(0.1 M Bu₄NClO₄-CH₂Cl₂, 298 K, 100 mVs⁻¹)と酸化還元電位差 ΔE^0 。

【第4章：ビス(フェロセニル)ベンゾジメチルジヒドロピレンのフェロセン間電子的相互作用制御及びフェロセン酸化誘起閉環反応】

DHP を利用したフェロセン間電子的相互作用発現及び光異性化による可逆制御を目指すため、本研究では架橋部位に光異性化の量子収率が高いベンゾジメチルジヒドロピレン(BzDHP,**11**)を採用し、**11** の 9, 10 位に Fc、及びペンタメチルフェロセン(PentaFc)をエチニル基で連結した新規錯体 **12**, **13** を創製した。光異性化挙動とレドックス反応、電子的相互作用の可逆変換を詳細に検討した。**12**, **13** では UV-vis スペクトルの帰属を **11** およびエチニル基を導入した化合物 **14**, **15** と比較して行った。**13** は光異性化が進行しなかったが、**12** では 578 nm の可視光照射および 303 nm の紫外光照射により、閉環体 **12c** と開環体 **12o** の間の可逆な光異性化を観測した (UV-vis スペクトル、¹H NMR スペクトル、

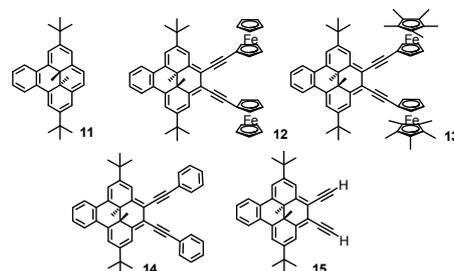


図 7. BzDHP(**11**)及び新規化合物 **12-15**。

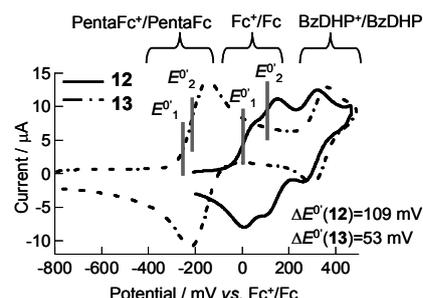


図 8. **12**, **13** の CV(0.1 M Bu₄NClO₄-CH₂Cl₂, 298 K, 100 mVs⁻¹)と酸化還元電位差 ΔE^0 。

光定常状態における異性化率 97%、THF 溶液中)。12c, 13c の CV 測定において、2 個の Fc 及び PentaFc 部位由来の 2 電子酸化還元波および BzDHP 部位由来の 1 電子酸化還元波が観測された(図 8)。Fc 間電子的相互作用の大きさを示す酸化還元電位差 $\Delta E^0 (= E^0_2 - E^0_1)$ は 12c では 109 mV、13c では 53 mV と見積もられた(図 8)。

12c の CV 測定(0.1 M Bu₄NClO₄-1,3-ジクロロプロパン, 218 K)では 2 個の Fc 部位に由来するブロードな酸化還元波が観測された(図 9)。可視光照射(510 nm-700 nm)により 12o へ変換したあとの CV 測定では、アノード掃引においてブロードニングの減少を伴った 2 個の Fc 部位の酸化波が観測されたが、カソード掃引においては 12c と同様、ブロードニングが復活した還元波が観測された(図 9)。この現象は 12o の酸化体(12o⁺, 12o²⁺)が電極表面上で速やかに 12c の酸化体(12c⁺, 12c²⁺)に変化するためと推察した。Fc 部位のみを酸化する酸化剤ジクロロフェロセニウム塩を異性化により得られた 12o の溶液に当量添加したところ、得られた UV-vis-NIR スペクトルは 12c⁺と一致した(図 11、2 当量添加した場合も 12c²⁺ のスペクトルと一致することが同様に確かめられた)ことから、フェロセン部位のみの酸化により 12o⁺→12c⁺、12o²⁺→12c²⁺の間接的閉環反応が進行したことが確認された。この反応を考慮した 12c、12o

の CV の電極反応過程(スキーム 2)を考案し、2 個の Fc 部位の第一、第二酸化還元電位 E^0_1, E^0_2 およびその電位差 ΔE^0 を CV のシミュレーションから見積もった(図 10)。12c では $\Delta E^0 = 63$ mV、12o では $\Delta E^0 = 16$ mV と算出された。両状態において架橋部位を介した Fc 間の電子的相互作用の存在が示されたが、その程度はレドックス活性な BzDHP 部位を有する 12c のほうが大きいことがわかった。また、12c⁺の CH₂Cl₂ 溶液中の UV-vis-NIR スペクトルでは、Fc 間の原子価間電子移動(IVCT)遷移に加え、BzDHP から Fc⁺への CT 遷移、および電子移動が起こった化学種(12⁺、BzDHP のラジカルカチオン)に帰属されるピークが観測され、12c⁺が熱力学的安定な化学種であることを示した。以上より、12 において架橋部位の可逆な光異性化により、Fc 間の電子的相互作用を可逆に制御できることが示されたと同時に、12 の Fc 部位のみの酸化による BzCPD→BzDHP の新規な間接的閉環反応を見出した(スキーム 2)。

以上より、12 において架橋部位の可逆な光異性化により、Fc 間の電子的相互作用を可逆に制御できることが示されたと同時に、12 の Fc 部位のみの酸化による BzCPD→BzDHP の新規な間接的閉環反応を見出した(スキーム 2)。

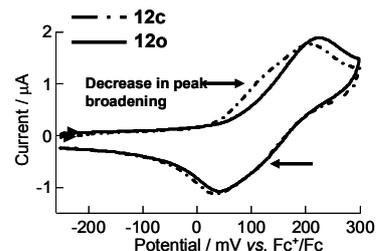


図 9. 12c、12o の CV(0.1 M Bu₄NClO₄-1,3-dichloropropane, 218 K, 100 mVs⁻¹)。

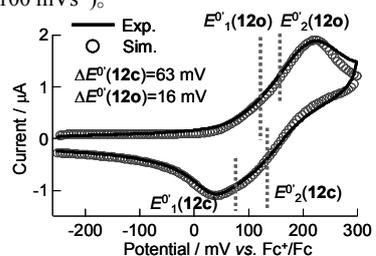


図 10. 光照射後の CV シミュレーションと電位差 ΔE^0 。酸化側 12o、還元側 12c としたスキーム 2 による。

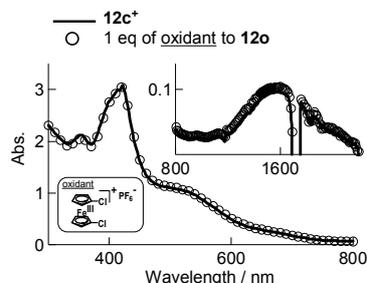
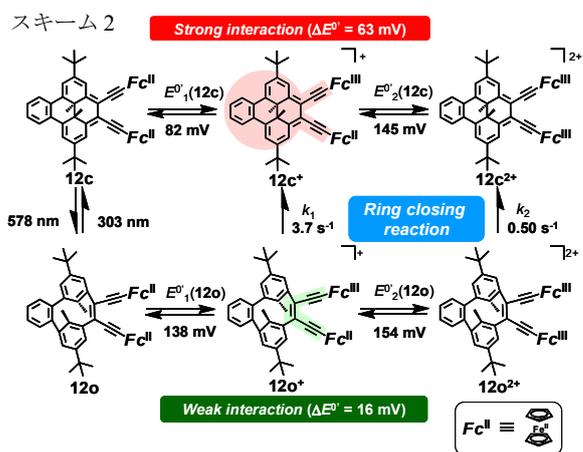


図 11. 12c⁺の UV-vis-NIR スペクトル、及び 12o の溶液に酸化剤[Fc(η⁵-C₅H₄Cl)₂]PF₆ を 1 当量添加したときの UV-vis-NIR スペクトル。



【第 5 章：結論】 電子の動きに摂動を与えることが可能な架橋部位(active bridging unit)を組み込んだレドックス多核遷移金属錯体系を新規に創製し、基礎的な物性を解明した。電極電子移動のプロセス(SET、MET)の変換、レドックス核間の電子的相互作用の制御に成功し、そのメカニズムを解明した。