

氏名	森 麻美
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第5146号
学位授与の日付	平成27年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Coordination Chemistry of Ruthenium Complexes with Quinoline-2-carbaldehyde (Pyridine-2-carbonyl)hydrazone (キノリン-2-カルボアルデヒド(ピリジン-2-カルボニル)ヒドラゾンを配位子としたルテニウム錯体の配位化学)
論文審査委員	准教授 鈴木 孝義 教授 黒田 泰重 教授 石田 祐之

学位論文内容の要旨

本論文では新規機能性錯体の創出を志向して、多様な配位様式および架橋様式を取ることが期待されるキノリン-2-カルボアルデヒド(ピリジン-2-カルボニル)ヒドラゾン(HL)を配位子としたルテニウム錯体を合成し、構造および性質について調査した。

Chapter I では、単核錯体における HL の配位様式および Ru まわりの配位構造に着目し、連結異性体および幾何異性体の選択的な合成および異性体間の性質の相違について検討した。本研究で使用した HL には C=N 結合に対して幾何異性体が存在し、*E/Z* 混合物として得られる。*E*-HL から *Z*-HL へは水酸化カリウムの添加により異性化することを明らかにした。HL の *E/Z* 混合物と Ru の原料錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (PPh_3 = triphenylphosphine) を様々な溶媒あるいは温度で反応させることで、Ru まわりの配位構造および HL の配位様式の異なる 4 種の錯体を得ることに成功した。そのうち *trans(Cl,Cl)*-配置を有する幾何異性体は、*cis(Cl,Cl),trans(P,N)* を経て *trans(P,P)*-異性体へと熱的に変換されることを明らかにした。本錯体系は二つの PPh_3 と二つの Cl を含む Ru 錯体において複数の幾何異性体を単離し、それらの熱力学的安定性を明らかにした。

Chapter II では、HL が架橋配位子として機能する点に着目し、Chapter I で得られた *trans(P,P)*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\{\text{HL-}\kappa\text{O}(\text{amide}),\kappa\text{N}(\text{imine})\}]$ を錯体配位子に用いてヒドラゾン骨格で架橋した異種金属二核錯体の合成を試みた。上記の錯体配位子と一連の 3d 金属塩化物を反応させると、ヒドラゾン部位の N-H プロトンが解離したヒドラゾナト架橋型異種金属二核錯体を得られ、二核化に伴い Ru 中心が Ru^{III} へ酸化されていることを明らかにした。また、このようなプロトンと電子の移動が共役した PCET 反応が上記の錯体配位子として用いた単核錯体においても同様に進行することを明らかにした。

Chapter III では、異種金属二核錯体の合成法の拡充を目指し、HL が pyridine-*N* と hydrazone-*N*、quinoline-*N* で三座配位した錯体ユニットに Ru の原料錯体を反応させる手法で二核錯体の合成を試みた。この合成法によって得られた二核錯体における Ru の酸化状態は Ru^{II} であり、二核化に伴い Ru^{III} に酸化された Chapter II の錯体とは異なる酸化状態を有する異種二核錯体を得られることがわかった。

Chapter IV では、共存配位子を PPh_3 と Cl から 2,2'-bipyridine に変えて、配位した HL のプロトンの酸性度に対する共存配位子効果を検討するため、Ru ポリピリジル錯体の合成を新たに行い、その構造および性質について調査した。得られた錯体は、これまでに構造解析されているヒドラゾン化合物を配位子とした Ru ポリピリジル錯体とは異なり、結晶中でヒドラゾン型を取ることを確認した。溶液中では酸塩基の添加により可逆的なプロトンの脱着が起こり、共存配位子によって HL のプロトンの酸性度に違いが見られることを見出した。

以上、本研究ではキノリン-2-カルボアルデヒド(ピリジン-2-カルボニル)ヒドラゾン(HL)を配位子とした Ru 錯体の配位構造および HL の配位様式の多様性、配位子の脱プロトンと Ru 中心の酸化が共役した PCET 挙動の発現、共存配位子によるヒドラゾン部位のプロトンの酸性度の相違を明らかにした。

論文審査結果の要旨

森麻美は、最初にヒドラゾン化合物およびそのルテニウム錯体に一般的に期待される機能性について紹介した後、本研究で配位子として使用したキノリン-2-カルボアルデヒド (ピリジン-2-カルボニル)ヒドラゾン(HL) の分子構造を示し、学位論文の構成に従ってその内容を解説した。まず、単核錯体におけるHLの配位様式およびRuまわりの配位構造に着目し、連結異性体および幾何異性体の選択的な合成および異性体間の性質の相違について説明した。様々な溶媒あるいは温度で反応を行なうことで、4種の幾何および連結異性体の単離に成功し、それらの熱力学的安定性と分光学的および電気化学的特徴を明らかにしたことを示した。ついで、HLが架橋配位子として機能する点に着目し、上述の錯体を基にしたヒドラゾナト架橋異種金属二核錯体の合成を報告した。この二核化の際、架橋配位子として働くヒドラゾンのN-Hプロトンが解離すると同時にRu中心が酸化されることを説明した。さらに、このプロトンと電子の移動が連動したPCET反応は二核錯体形成時のみならず、単核錯体においても同様に進行することを様々な実験データを基に報告した。続いて、異種金属二核錯体の合成法の拡充を目指し、HLが三座配位したパラジウム単核錯体を先に合成し、それをルテニウム錯体と反応させる手法で、Pd-Ru二核錯体が合成できたことを紹介した。ここで得られた二核錯体中でのRuの酸化状態はRu^{II}であり、二核化に伴いRu^{III}に酸化された前述の錯体とは異なる酸化状態を有することを示した。これらの多様な錯体の生成機構や物理化学的性質の違いについて、個々に丁寧に解説した。最後に、ルテニウム錯体の共存配位子の効果を紹介する目的で、HLを含むRuポリピリジル錯体の合成、構造および性質についても紹介した。

この発表を受けて、以下の口述試験を行った。

1. 本研究のめざす機能性の具体的なイメージと将来展望について
2. 金属錯体の熱力学的安定性、酸性度、磁氣的性質などの解釈について
3. 合成した金属錯体の様々な条件下での酸化反応の反応機構について

以上の質問に対して、森麻美は適切に回答し、博士（理学）にふさわしいと判定した。