

氏名（本籍） 佐川拓矢（千葉県）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第984号
学位授与の日付 2018年3月19日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目 **Synthesis and properties of group 8 metal
dithiolene complexes**
(8族金属ジチオレン錯体の合成とその性質
に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 郡司 天博
教授 有光 晃二 教授 松田 一朗
教授 荻原 慎二 准教授 坂井 教郎
准教授 藤本憲次郎

論文内容の要旨

本論文では、(i) 鉄ルテニウム三核錯体の構造と電気化学的特性、(ii) ヒドリド架橋ルテニウム二核錯体の合成とその反応性、(iii) ルテニウムジチオレン錯体と一酸化炭素の反応性及びポリシロキサンナノコンポジットの調製を論じ、5章から構成されている。

第一章では、本研究の背景を紹介した。Dブロック遷移金属を有する金属錯体は一般的に18電子側を満たし、高い安定性を示す。しかし、18電子側にはいくつかの例外があり、特に、電子不足な錯体は配位不飽和なため付加反応などに対して高い反応性を示すことが知られている。配位不飽和な錯体の例として、(i) 前周期型金属錯体に多い d^0 金属を有する配位不飽和金属錯体、(ii) 配位子数の制限や立体障害により生じる配位不飽和金属錯体、(iii) 8から11族の後周期型遷移金属錯体に多い平面4配位型の配位不飽和金属錯体などが挙げられる。また、熱や光などの刺激により還元的脱離反応を起こすことでも配位不飽和金属錯体が得られることが知られている。高い反応性を有する配位不飽和金属錯体は、触媒や金属クラスターの前駆体への応用が研究されている。本研究では、高い安定性と反応性を両立しているメタラジチオレン錯体に着目した。

メタラジチオレン錯体は、1つの金属と二つの硫黄、二つの不飽和炭素を含むメタラジチオレン環を含む化合物の総称である。この錯体の特徴として、メタラジチオレン環は擬芳香族性を持つため平面性を有し、また、後周期型遷移金属の場合中心金属が16電子の配位不飽和錯体が得られることが知られている。そのため、中心金属やメタラジチオレン環上に様々な化学種が付加反応することが知られている。特に、金属源との反応により金属クラスターの合成が報告されている。例えば、ルテニウムジチオレン錯体とコバルト源との反応によりルテニウムコバルト三核クラスターが得られる。このクラスターは、さらにメタラジチオレン錯体を反応させさせることでルテニウムが金属交換したクラスターが生成する。この様に高い反応性を有するメタラジチオレン錯体は、生体酵素の活性部位のモデル化合物への応用が期待される。例えば、窒素固定を行うニトロゲナーゼの活性部位のモデル化合物として鉄二核ジチオレン錯体が報告され、ヒドラジンをアンモニアに還元する。また、この錯体はヒドロゲナーゼの活性部位のモデル化合物としても応用が報告され、テトラフルオロホウ酸との反応により架橋ヒドリド錯体が生成する。この反応は、同じ構造を持つルテニウム二核ジチオレン錯体についても同様に起こることが報告されている。さらに、この錯体は、C-H結合を活性化することが報告され、鉄二核ジチオレン錯体との反応性の違いに興味を持たれる。しかし、ルテニウムを含む生体酵素の活性部位のモデル化合物は報告例が少ないのが現状である。これらのことから、ルテニウムを含む多核錯体として、鉄ルテニウム三核錯体と架橋ヒドリドを含むルテニウム二核錯体を合成し、その性質や反応性を調べた。さらに、ルテニウム単核錯体と一酸化炭素の反応性を調べ、ポリシロキサンとのナノコンポジットフィルムを調製した。

第二章では、新規異種金属錯体として、鉄ルテニウム三核錯体(2)の合成を行い、その構造と電気化学的特性について調べた。錯体 2 はトリメチルアミン・N-オキシド存在下、ルテニウムジチオレン錯体(1)と鉄ペンタカルボニルとの反応により収率 13%で得た。また、副生成物として 1 のルテニウム上に一酸化炭素が配位したカルボニル錯体(3)が収率 35%で得た。ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒中で 2 の 30 °C で再結晶することにより単結晶が得られたので、単結晶 X 線構造解析を行った。2 は二つの鉄とルテニウムがそれぞれベンゼンジチオラト配位子及び二つのカルボニル基により架橋した構造を有し、結合角 Fe(1)-Fe(2)-Ru は 152°であることを確認した。一方、室温で再結晶した場合、得られた単結晶から鉄ルテニウム三核錯体は結合角 Fe(1)-Fe(2)-Ru が 112°の異性体(2')であることを確認した。また、2 の単結晶は貧溶媒のヘキサン中において室温で一週間静置しておくことで 2' に異性化することを見出した。しかし、この反応の逆反応は見られなかった。この

ことから、**2'**のほうが熱力学的に安定であることが提案された。そこで、これらの錯体について振動数解析を行うことによりエンタルピーを計算したところ、予想と異なり**2**のほうが熱力学的に安定という結果が得られた。この結果と $^1\text{H NMR}$ より溶液中では鉄ルテニウム三核錯体は一種類しか存在しないという結果から、熱力学的に安定な**2**が溶液中で存在することが提案された。一方、**2'**はパッキング構造よりヘキサメチルベンゼンと隣の分子の3つのカルボニル基が相互作用し、さらに階段状にその相互作用が続くことからパッキング構造の安定化が示唆された。**2**についてはこのような相互作用は見られないことから結晶中では**2'**のほうが安定であることが考えられる。次に、**2**の電気化学的測定より、 -1.59 V と -2.03 V に不可逆な還元波が見られた。これは、DFT計算により得られたLUMOから架橋カルボニルの脱離が原因であることが示唆された。また、酢酸存在下サイクリックボルタンメトリーを測定したところ、 -2.1 V にプロトン還元由来する還元波が見られた。この還元波は酢酸の量を増やすことで大きくなっていることから、**2**を用いた触媒的なプロトンの還元を見出した。

第三章では、架橋ヒドリドを有するルテニウム二核錯体の合成を行い、その構造と反応性について調べた。**1**とルテニウムヒドリド錯体**5**の反応により、架橋ヒドリドを有するルテニウム二核錯体**6**を収率74%で得た。次に、**6**のクロロ基を還元することでジヒドリド錯体**7**を収率83%で得た。**7**は、ヒドリドの位置により2種類の立体異性体が存在し、*cis-7*と*trans-7*が10対1で存在することを $^1\text{H NMR}$ の積分強度比から確認した。また、**6**と*cis-7*の単結晶X線構造解析を行ったところ、Ru1とRu2の結合長はそれぞれ2.7819(2) Å、2.8052(3) Åと、 $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ のルテニウム間結合距離に比べて、0.1 Å以上長いことが確認できた。これは、 $\text{Ru}\cdot\text{H}\cdot\text{Ru}$ が三中心二電子結合をとるためと考えられる。

次に、**7**を一酸化炭素雰囲気下で30分反応させることで、カルボニル基が二つ配位したジカルボニル錯体**8**を収率55%で得た。この反応は、COが配位するときに二つのヒドリドが還元的脱離反応により水素ガスとして脱離していると考えられる。また、同様に一日反応させると、ヘキサメチルベンゼン配位子が脱離してカルボニル基が四つ配位したテトラカルボニル錯体**9**を収率86%で得た。**9**は**8**を経由して生成していると考えられる。一方、**7**をイソプロピルアルコール中、二酸化炭素雰囲気下で24時間反応させた後、溶媒除去することで、茶褐色粉末と透明な留出液を得た。茶褐色粉末は $^1\text{H NMR}$ より二つのヒドリド配位子が無くなっていることから反応の進行が確認できた。また、留出液をGC-MSで測定したところ、ギ酸及びギ酸イソプロピル由来のピークが見られたことから、ジヒドリド錯体**7**を用いた二酸化炭素の還元が達成された。

第四章では、ルテニウムジチオレン錯体と一酸化炭素との反応性の検討を行い、さらに、ポリシロキサンとのナノコンポジットフィルムを作成した。ルテニウムジチオレン錯体 **1** を一酸化炭素雰囲気下 THF 溶液中で 6 時間反応させることで定量的にカルボニル錯体 **3** を得た。この反応は無溶媒条件でも進行し、24 時間で 95% 反応が進行することを確認した。一方、**3** は酸化剤であるトリメチルアミン・N・オキシドとの反応により **1** を定量的に得た。また、**3** を 150 °C に加熱することでも同様に **1** を定量的に得た。以上より、ルテニウムジチオレン錯体 **1** を用いた一酸化炭素の可逆的な脱離付加反応を達成した。また、**1** は UV-Vis スペクトルより 435nm と 563nm にそれぞれモル吸光係数が約 8000、1700 の極大吸収波長がある。一方、**3** は極大吸収波長はほとんど変わらないものの、モル吸光係数が約三分の一以下まで減少し、色の違いが目視で確認できた。そこで、この錯体による一酸化炭素ガス検知を行うために、ハンドリング性の高い高分子とのナノコンポジット膜を調製した。使用する高分子として、耐熱性及び気体透過性が高いことが知られているポリシロキサンを選択した。ポリシロキサンと **1** の 0.2wt% THF 溶液を重量比 1:1 で混ぜた溶液を PFA シャーレにキャストし、室温で 6 時間静置することで自立膜を得た。この自立膜を CO 雰囲気下に暴露したところ、10 分で色の変化が確認できた。このことから、ルテニウムジチオレン錯体 **1** を用いた色の変化による一酸化炭素の検知が達成された。一方、色が変化したフィルムは 150 °C に加熱することで膜の色が一酸化炭素の暴露前に戻ったが、フィルムが壊れてしまった。

第五章では、総括を記した。第一章では、配位不飽和錯体としてメタラジチオレン錯体を紹介し、モデル化合物への応用における問題点を論じたことで本研究の位置づけを明確にした。第二章では、鉄ルテニウム三核錯体(**2**)の構造解析及び異性化が起こる原因を計算化学と合わせて論じ、また、電気化学的測定により触媒的プロトン還元が起こることを見出した。第三章では、架橋ヒドリドを有するルテニウム二核錯体(**6**)及びジヒドリド錯体(**7**)を合成し、さらに、**7** と一酸化炭素または二酸化炭素との反応性をまとめた。第四章では、ルテニウムジチオレン錯体 **1** を用いた一酸化炭素の可逆的な脱離付加反応を見出し、ポリシロキサンとのナノコンポジット膜を調製することで一酸化炭素の検知を達成した。以上より、新たに合成したルテニウムジチオレン錯体の性質や反応性は、クラスター化学や生体模倣化学を大きく進展させると期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文では、鉄とルテニウムからなる新規メタラジチオレン錯体の合成とその応用について審査を行った。

本論文は5章から構成される。

第一章では、本研究の背景をまとめた。メタラジチオレン錯体は一つの金属と二つの硫黄、二つの不飽和炭素を含むメタラジチオレン環を含む化合物の総称である。この錯体の特徴として、メタラジチオレン環は擬芳香族性を持つため平面性を有し、また、後周期型遷移金属の場合中心金属が16電子の配位不飽和錯体が得られることが知られている。特に、生体酵素の活性部位のモデル化合物に応用が期待され、窒素固定を行うニトロゲナーゼの活性部位のモデル化合物となることが報告されている。これらのことから、ルテニウムを含む多核錯体として、ルテニウムジチオレン錯体(1)を用いて鉄ルテニウム三核錯体と架橋ヒドリドを含むルテニウム二核錯体を合成し、その性質や反応性を調べた。さらに、ルテニウム単核錯体と一酸化炭素の反応性を調べ、ポリシロキサンとのナノコンポジットフィルムを調製した。

第二章では、新規異種金属錯体として鉄ルテニウム三核錯体(2)の合成を行い、その構造と電気化学的特性についてまとめた。錯体2はトリメチルアミン-*N*-オキシド存在下1と鉄ペンタカルボニルとの反応により得た。また、副生成物として1のルテニウムに一酸化炭素が配位したカルボニル錯体(3)を収率35%で得た。2の単結晶X線構造解析により二つの鉄とルテニウムがそれぞれベンゼンジチオラト配位子及び二つのカルボニル基により架橋した構造を有し、結合角 Fe(1)-Fe(2)-Ru は 152°であることを明らかにした。一方、室温で再結晶した場合、結合角 Fe(1)-Fe(2)-Ru が 112°の異性体(2')となること、2の単結晶をヘキササン中に室温で一週間静置すると2'に異性化すること、また、この反応の逆反応は見られないことから、2'が熱力学的に安定であることを明らかにした。また、これらの錯体について振動数解析を行うことによりエンタルピーを計算した結果に基づき、2'はパッキング構造で安定化することから結晶中で安定であることを提案した。次に、2の電気化学的測定より-1.59 V と-2.03 V に不可逆な還元波が観測される原因として、DFT 計算により得られた LUMO から架橋カルボニルの脱離が原因であることを明らかにした。さらに、酢酸存在下サイクリックボルタンメトリーを測定したところ-2.1 V にプロトン還元由来する還元波が見られること、また、この還元波は酢酸の量を増やすことで大きくなっていることから、2を用いた触媒的なプロトンの還元を見出した。

第三章では、架橋ヒドリドを有するルテニウム二核錯体の合成を行い、その構造と反応性をまとめた。1 とルテニウムヒドリド錯体 5 の反応により、架橋ヒドリドを有するルテニウム二核錯体 6 を収率 74% で得た。KOH 存在下 6 のイソプロピルアルコール溶液を 60 °C で二時間加熱することでジヒドリド錯体 7 を収率 83% で得、ヒドリドの位置により 2 種類の立体異性体が存在することを明らかにした。次に、7 を一酸化炭素雰囲気下で 30 分反応させることで、カルボニル基が二つ配位したジカルボニル錯体 8 を収率 55% で得た。また、ヘキサメチルベンゼン配位子が脱離してカルボニル基が四つ配位したテトラカルボニル錯体 9 を収率 86% で得た。一方、7 をイソプロピルアルコール中、二酸化炭素雰囲気下で 24 時間反応させた後、溶媒留去することで、茶褐色粉末と透明な留出液を得た。茶褐色粉末は ¹H NMR より二つのヒドリド配位子が無くなっていることから反応の進行が確認できた。また、留出液を GC-MS で測定したところ、ギ酸及びギ酸イソプロピル由来のピークが見られたことから、ジヒドリド錯体 7 を用いた二酸化炭素の還元を達成した。

第四章では、ルテニウムジチオレン錯体と一酸化炭素との反応性の検討を行い、さらに、ポリシロキサンとのナノコンポジットフィルムの作成をまとめた。ルテニウムジチオレン錯体 1 を一酸化炭素雰囲気下 THF 溶液中で 6 時間反応させることで定量的にカルボニル錯体 3 を得た。また、3 を 150 °C に加熱することでも同様に 1 を定量的に得たことから、ルテニウムジチオレン錯体 1 を用いた一酸化炭素の可逆的な脱離付加反応を達成した。また、1 は UV-Vis スペクトルより 435nm と 563nm にそれぞれモル吸光係数が約 8000、1700 の極大吸収波長がある。一方、3 は極大吸収波長はほとんど変わらないものの、モル吸光係数が約三分の一以下まで減少し、色の違いが目視で確認できた。そこで、ポリシロキサンと 1 のハイブリッドを調製し、自立膜を得た。この自立膜を CO 雰囲気下に曝露したところ色の変化が確認できたことから、ルテニウムジチオレン錯体 1 を用いた色の変化による一酸化炭素の検知を達成した。

第五章では、総括を記した。

本論文は有機金属錯体の合成とその工学的応用について新規な構造と応用を提案しており、論文審査の結果、本論文が博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。