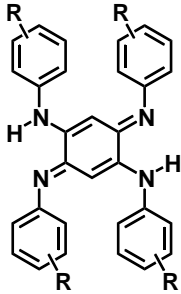
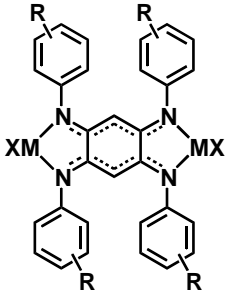


論文の要約

報告番号	甲 第 958 号	氏名	大野 桂史
学位論文題目	Syntheses, Structures, Electronic, and Catalytic Properties for Styrene Polymerization of Transition Metal Complexes with 2,5-Diamino-1,4-benzoquinonediimines (ジアミノベンゾキノンジイミン–ニッケル(II)錯体の合成, 構造, 性質およびスチレン重合反応触媒としての挙動)		
<p>序論</p> <p>酸化還元活性な金属イオンとπ共役系架橋配位子を用いた二核錯体では, 一方の金属イオンが受けた化学的刺激を金属中心間の電子非局在化により他方の金属イオンに伝えることができる.¹⁾ アゾフェニン (ApH_2) やその誘導体 (RApH_2) は分子内の同一平面にアミン–イミンからなるキレート配位部位を2組持つ化合物である. これを配位子とした金属錯体は二つのπ共役系 (N-C-C-C-N) で金属中心間が覆われた分子となり, 金属イオン同士が配位子を介して電気的または磁氣的に相互作用するため錯体化学的に興味深い.²⁾ 金属中心間の電子的相互作用や金属イオン自身の電子密度を制御することは分子デバイスや触媒への応用に重要である. そこで本研究では, 1) 4-EtApH₂ 及びその錯体を合成し, π系の結合状態に対するルイス酸の影響についての検討, 2) 配位子部の置換基が錯体の性質に及ぼす電子的・立体的影響についての考察, 3) RApH₂のNi^{II}二核錯体を触媒としたスチレン重合化反応を行い, Rが触媒能や生成したポリマーの構造に及ぼす影響について検討をおこなった.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>RApH₂</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>[(MX)₂(μ-RAp)] MX = BF₂, Ni(acac), Ir(cp*)Cl</p> </div> </div> <p>結果と考察</p> <p>1) RApH₂のπ系の結合状態に対するルイス酸の影響 配位子4-EtApH₂に4種のルイス酸 (H^+, B^{III}, Ni^{II}, Ir^{III}) のいずれかを配位させた化合物4-EtApH₄²⁺と単核錯体[Ni(4-EtApH₂)₃]²⁺, 二核錯体[(BF₂)₂(μ-4-EtAp)], [{Ni(acac)}₂(μ-4-EtAp)], [{Ir(cp*)Cl}₂(μ-4-EtAp)]を合成し, そのX線構造解析及びUV-Vis吸収スペクトルより錯体形成による配位子内のπ電子系の変化について考察した.</p> <p>X線構造解析の結果, 4-EtApH₂と[Ni(4-EtApH₂)₃]²⁺のN-C-C-C-N部は単結合と二重結合からなる結合交替(電子の局在化)を示し, 錯体形成することでベンゾキノンジイミン部分がパラ体からオルト体へと異性化した. 4-EtApH₄²⁺ならびに種々の二核錯体のN-C-C-C-N部は, それぞれ1.5重結合の距離であった. B^{III}二核錯体のB^{III}は四面体配位をとり, B-Nはσ結合であることから, この錯体と4-EtApH₄²⁺はN-C-C-C-N部でπ電子が非局在化していることが分かった. Ni^{II}とIr^{III}二核錯体の金属イオンはそれぞれ平面と八面体構造をとり, 配位子のπ系と金属イオンのπ軌道が相互作用することにより金属中心間でπ電子が非局在化していることが分かった.</p> <p>さらに, 溶液中でこれらの化合物のUV-Vis吸収スペクトル測定を行い, 固体状態でのπ電子の局在構造または非局在構造が保たれていることが分かった.</p> <p>2) 配位子及びNi^{II}二核錯体に対する置換基の影響 4-RApH₂, 2-RApH₂, 2,6-Et₂ApH₂ (R = OEt, Et) とそれらのNi^{II}二核錯体[{Ni(acac)}₂(μ-RAp)]を合成し, 配位窒素原子の電子供与能と金属イオンの電子状態に対する置換基の影響について検討した. 置換基の電子的影響はR-Ph-NH₂のハメット定数 (σ^{R}) と酸解離定数 ($\text{p}K_{\text{a}}^{\text{R}}$) を用いた. RApH₂の¹H NMR測定より得たN-Hの化学シフトとσ^{R}および$\text{p}K_{\text{a}}^{\text{R}}$の相関関係を調べた結果</p>			

、パラ置換体はN-Hのσ結合性がRの電子供与能の影響を強く受けていることが分かった。一方、オルト置換体は期待した相関関係は得られず、これはRの電子的影響よりも立体的影響（遮蔽効果）や静電的影響（N-H...O(-Et)の水素結合）を強く受けたためだと考えられる。

[[Ni(acac)]₂(μ-RAp)]の金属イオンに対する置換基の影響は、UV-Vis吸収スペクトル及びサイクリックボルタモグラム（CV）より得たMLCTバンドのエネルギーと金属中心の酸化還元電位を σ^R または pK_a^R に対してプロットすることで検討した。Rの供与性が増すことによって遷移エネルギーまたは酸化還元電位が小さくなったことから、Rの電子供与性が金属イオンの電子密度へ直接影響を及ぼすことが分かった。CVより錯体の均化定数（ K_c ）を求め結果、一電子酸化した錯体は、電子が金属中心間で非局在化した混合原子価状態にあることが明らかになった。

それぞれの錯体の均化定数（ K_c ）を ΔE より求めたところ、どの錯体も一電子酸化した時の金属イオンの価数は+2.5となり、電子が非局在化した混合原子価状態にあることが分かった。

3) Ni^{II}二核錯体のスチレン重合触媒としての挙動 [[Ni(acac)]₂(μ-RAp)] (R = 4-OEt, 4-Et, 2-OEt, 2-Et, 2,6-Et₂) を触媒としたスチレン重合反応を行い、Rによって制御した金属イオンの電子密度が実際に機能するか検討した。

触媒活性はRの電子的・立体的影響を受けたが、生成したポリスチレンの構造や平均分子量はRの影響より反応温度の影響を強く受けた。[[Ni(acac)]₂(μ-RAp)] (R = 4-OEt, 4-Et, 2-Et) を用いた重合反応は、Rの電子供与性が低い方ほど触媒活性が上昇した。これは金属イオンの電子密度が低いほどスチレンの配位が起きやすいことと、ポリマー伸長の際の2,1挿入が配位子からのπ逆供与が弱くなるため起こりやすくなるためだと考えられる。一方、[[Ni(acac)]₂(μ-2,6-Et₂Ap)]は金属イオンの周りのRがスチレン配位に対する立体的障害となることが分かった。[[Ni(acac)]₂(μ-2OEtAp)]は他の錯体と異なる触媒活性の傾向を示した。これは、置換基OEtの酸素原子が活性中心であるNi^{II}に配位し、触媒不活性種を生成するためだと考えられる。

まとめ

4-EtApH₂及び4-EtApH₄²⁺, [Ni(4-EtApH₂)₃]²⁺, [(BF₂)₂(μ-4-EtAp)], [[Ni(acac)]₂(μ-4-EtAp)], [[Ir(cp*)Cl]₂(μ-4-EtAp)]を合成し、N-C-C-C-Nのπ系の結合状態に対するルイス酸の影響について検討した。Ni^{II}及びIr^{III}二核錯体は配位子のπ系と金属イオンのπ軌道が相互作用することにより金属中心間で電子が非局在化することが分かった。

異なる電子供与能を持った置換基（R）を導入したRApH₂およびそのNi^{II}二核錯体[[Ni(acac)]₂(μ-RAp)]を合成し、その性質に対する置換基の電子的・立体的影響を明らかにした。RApH₂では、置換基の電子供与性が増加することで窒素の電子供与性が増加した。これにより[[Ni(acac)]₂(μ-RAp)]の金属イオンの電子状態が配位子のRの電子供与性によって制御できることが分かった。

[[Ni(acac)]₂(μ-RAp)]を触媒としたスチレン重合化反応を行った結果、助触媒存在下で活性を示した。また、金属イオンの電子状態が触媒能に大きく影響した。

参考文献

- 1) W. Kaim and B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 584.
- 2) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **35**, 1708.