

氏名	井戸 洋平
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工乙第 210 号
学位授与年月日	平成 25 年 9 月 20 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Substitution and Linkage Isomerization of the Terminal Ligands in the Oxidodicarboxylato Bridged Diruthenium(III) Complexes (オキシド-ジカルボキシラト架橋ルテニウム(III)二核錯体の末端配位子の置換および結合異性化)
論文審査委員	委員長 教授 若狭 雅信 委員 教授 高柳 敏幸 委員 准教授 齋藤 伸吾 委員 准教授 上野 啓司

論文の内容の要旨

[序論]

酸素運搬酵素のヘムエリトリン (Hr) は、特異的な酸素運搬機能に興味を持たれ多くの研究が行われている。その活性部位は Fe-O-Fe 骨格を有し、Fe^{II}-OH-Fe^{II} 状態から二電子酸化を伴いながら酸素を運ぶ (図 1)。このモデル錯体は、Fe をは

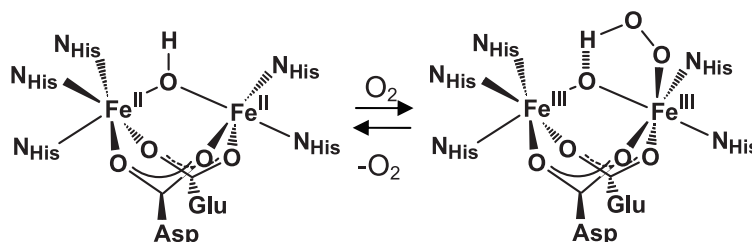


図 1. ヘムエリトリンの活性部位による酸素運搬

じめとし様々な遷移金属錯体が合成されている。我々は、 $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{2+}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ (1, 図 2), $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) を合成し、トランス位 CH_3CN の置換反応を調べた。さらに、置換反応を利用して S 配位可能な配位子をもつ錯体を合成し、酸化還元挙動を検討した。また、オキシド部位をプロトン化した錯体を合成し、トランス影響について考察した。

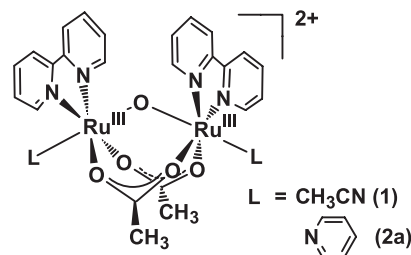


図 2. 1 及び 2a の構造.

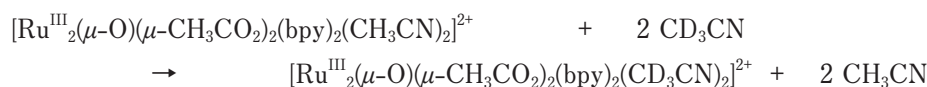
[置換反応]

$\text{L} = \text{py}$ (2a, 図 2) の CD_3CN 中の $\text{py}/\text{py}-d_5$ 同位体交換反応では、オキシド *cis* 位に py が配位した錯体に比べて、より会合的 ($\Delta H^\ddagger = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) になっていると報告されている。会合的になれば、侵入基の $\text{py}-d_5$ が遷移状態に強く影響する。しかし、この反応には溶媒として大量の配位性の CD_3CN が共存している。我々はこの点に着目し、反応には溶媒の CD_3CN が関与、つまり中間体として 1 が存在していると推定した。そこで、はじめに 1 の $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ 同位体交換反応から、 CH_3CN 中での本質的な溶液内挙動を明らかにした。次に、 ^1H NMR で py 置換反応を追い ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger を求め、中間体の仮説を検証した。最後に、ピリジン誘導体 (Rpy) との置換反応を含めて、反応の様相を総括した。

1 の同位体交換反応

配位 CH_3CN の交換反応を、 CD_3CN 中の $^1\text{H NMR}$ で観測した。反応をスキーム 1 に示す。

スキーム 1



速度定数は 5°C で $2.43 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であり、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の同位体交換反応の 5°C での速度定数 ($2.32 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) と比べると非常に速い。これは、架橋オキシドのトランス効果のためと考えられる。Eyring 式より、 $\Delta H^\ddagger = 124 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = +150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であることがわかった。 ΔH^\ddagger が大きく、 ΔS^\ddagger も正に大きいことから反応は解離的機構 (D または I_d) で進むことがわかった。

1 の 2a への置換反応

py 置換反応を $^1\text{H NMR}$ を用いて測定した。ピリジンの 6,6' 部位の積分比の変化から、一置換体 **3** への一段階目の反応速度 k_1 と、**2a** への二段階目の反応速度 k_2 を求めた。 k_1 は k_2 の二倍で反応部位数に比例していることがわかった。また、活性化パラメーターを Ru 毎に算出すると $\Delta H^\ddagger = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($k_1/2$) と $\Delta H^\ddagger = 83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (k_2) となった。これは、トランス位末端配位子からの架橋オキシドを介した影響が小さいこと、さらに、反応が交替機構で進むことを示す。既に述べた **2a** の同位体交換反応 ($\Delta H^\ddagger = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) とは、 ΔS^\ddagger が類似しており、 ΔH^\ddagger の値が 20 kJ mol^{-1} 大きい。**2a** の同位体交換では **1** が中間体として生成していることが示唆された。

1 の L = Rpy 錯体への置換反応

最後に、Rpy (R = H **2a**, 4-Et **2b**, 3-Me **2c**, 4-Ac **2d**, 3-Ac **2e**, 4-NH₂ **2f**, 3-NH₂ **2g**, 4-CN **2h**, 3-CN **2i**) との置換反応を検討する。R により反応の活性化パラメーターは異なるが、 $\Delta H^\ddagger = 66 - 92 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -51 - +21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta V^\ddagger = +1.3 - +3.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ の範囲だった。この活性化パラメーターと、R の電子供与性の強さを表すハメットの置換基定数と比較すると直線関係があることがわかった。反応機構は会合的 / 解離的交代機構をとり配位子の電子的要因が大きく関わっていることがわかった。

[酸化還元誘起結合異性]

酸化還元誘起結合異性は、酸化還元により金属中心の電子状態が変化し、両座配位子の結合原子が入れ替わる現象である。例えば金属が Ru の場合、 Ru^{III} では N 原子や O 原子が結合し、 Ru^{II} では S 原子が結合する。異性化は主に HSAB 則によって説明できる。比較的硬い Ru^{III} は N 原子や O 原子と、軟らかい Ru^{II} は S 原子と配位しやすい。しかし我々は、**1** のトランス効果を利用し、配位性の弱い CH_3NO_2 を溶媒に用いて溶媒の関与を阻害することで、S 配位子を配位させることに成功した。L = Tz (**4a**), 4-MeTz (**4b**), THT (**5a**), DHT (**5b**), DMSO (**5c**) 錯体の酸化還元挙動及び結合異性化について検討した。

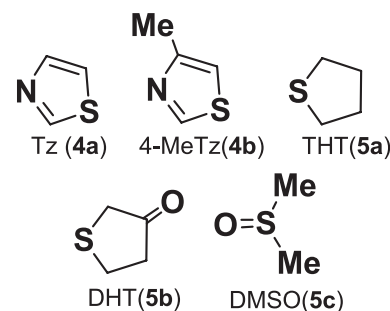


図 3 用いた配位子

構造解析

単結晶 X 線結晶構造解析により、**4a** は N 配位、**5b** は S 配位、**5c** は O 配位していることがわかった。

N 配位錯体と S 配位錯体の酸化還元電位

2a と **5a** の CH_3NO_2 中での CV には, $\text{Ru}^{\text{III}}_2/\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ と $\text{Ru}^{\text{III}}_2/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ の準可逆な酸化還元対が観測された (図 4). **5a** の酸化還元電位は, **2a** より酸化側にあった. これは Ru-O-Ru 骨格の電子密度が低下していることを示す. S 原子の逆供与が効いて, Ru の電子密度を減少させていると思われる.

芳香族硫黄をもつ Ru 錯体の異性化の検討

4a 錯体の CV を測定した. その結果, S 配位に由来するピークは観測されなかった. さらに, N 配位を不安定化するために N 原子に Me 基が隣接した **4b** を解析したが, 同様に異性化は生じなかった. これは, 芳香環の S 原子は電子対供与能が低いためだと考えられる.

5b の異性化の検討

S 原子から O 配位への結合異性化を検討した. **5b** の CV では S 由来のピークが観測されたが, O 原子への異性化は観測されなかった.

5c の異性化の検討

CH_2Cl_2 中及び DMSO 中で CV を測定した. その結果, CH_2Cl_2 中では Ru-O 由来の酸化還元対および Ru-S のピークが観測された. また, DMSO 中では Ru-O 及び Ru-S の酸化還元対が観測された (図 5). これは溶媒の極性が上がるほど Ru-S が安定になったためであると思われる.

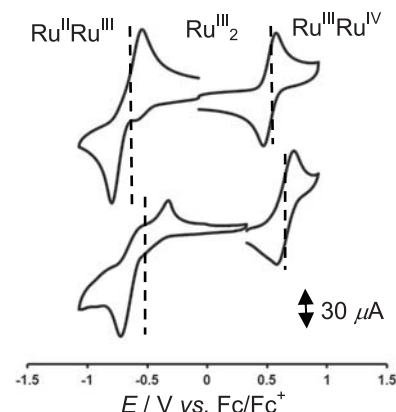


図 4. **2a**(上)と**5a**(下)の CV

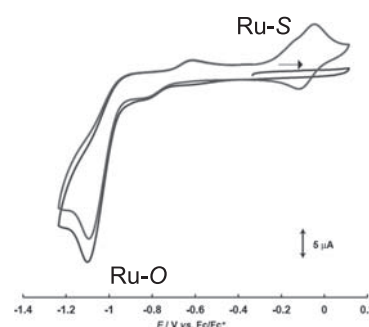


図 5. **5c** の多段階の CV

[オキシド部位のプロトン化]

$[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{HBpz}_3)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\text{HBpz}_3 = \text{hydrotris}(1\text{-pyrazolyl})\text{borate}$) を合成し, $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{HBpz}_3)_2]$ と比較すると, $\text{Ru-N}_{\text{trans}}$ の結合長が伸びるトランス影響が観測されなかった. これは, トランス効果も同様に弱くなっていると考えられ, 置換反応 (より会合的になる) や酸化還元 (より Ru が硬くなる) にも影響すると考えられる.

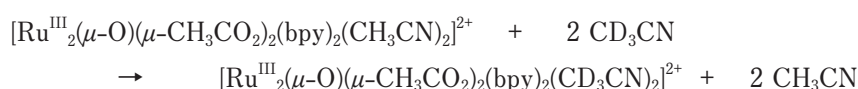
論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、各委員が当該論文を査読した後、発表会を平成 25 年 8 月 12 日に公開で開催し、約 40 分の口頭発表の後、質疑応答により審査を行った。以下にその結果を要約する。

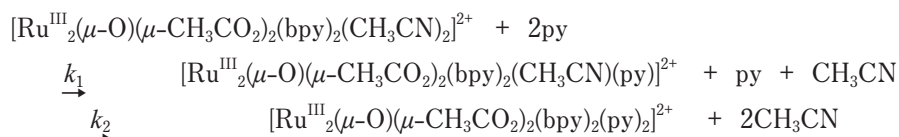
本論文は、ルテニウム二核錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) (以下 Ru-L と略) を対象とし、その溶液内での配位子置換反応、結合異性化反応について調べたものである。内容は、(1) 置換反応：配位子 L をアセトニトリル (CH_3CN) としたときの交換反応およびピリジン誘導体 (Rpy) 置換反応の速度論、(2) 結合異性化：配位子 L が硫黄を含む両座配位子である場合の配位構造および酸化還元誘起結合異性化、(3) オキシド部位のプロトン化：架橋オキシド配位子にプロトンが付加したことが錯体の構造におよぼす影響、に関する研究で構成されている。

第 1 章には、本研究の背景や関連する従来の研究での知見と、本論文の概要が述べられている。本研究の対象のルテニウム錯体が、鉄含有酸素運搬酵素ヘムエリトリン (hemerythrin) の活性部位 Fe-O-Fe 骨格と同様の構造をもちながら Fe 錯体と比べ安定であり、「置換反応での架橋オキシドのトランス効果 (トランス位配位子の速度論的效果)」と「幅広い価数の酸化還元 (Ru^{II}_2 から Ru^{IV}_2)」をその溶液内反応の特徴とし、酵素の挙動のモデルとして触媒反応や酸化還元反応への重要な知見を与えるものであるとした。その上で本論文では、(1) この錯体の置換反応のさらなる考察のために、配位子 L をアセトニトリル (CH_3CN) とした錯体を新たに合成し、その同位体交換反応と Rpy の置換反応について検討した、(2) その錯体を出発物質とする新しい方法で、硫黄を配位原子とする錯体を合成単離し、酸化還元挙動と結合異性化反応について検討した、(3) オキシド架橋をプロトン化したときの錯体のトランス影響 (トランス位配位子の構造的効果) を検討した、と述べている。

第 2 章の主題は、錯体の配位子置換反応の速度論的研究である。L = CH_3CN の錯体を新たに合成し、構造解析した。その配位子交換反応および Rpy への置換反応を、それぞれ同位体標識配位子と ^1H NMR 測定および電子スペクトルと ^1H NMR 測定により速度論的に研究し、反応機構を推定したものである。次式で表される配位子交換反応は、



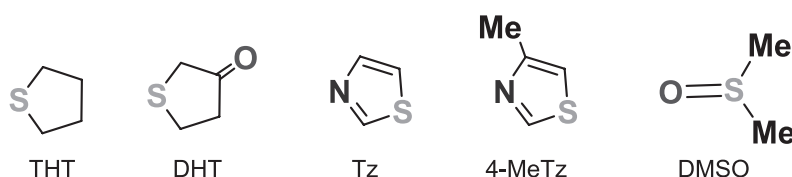
速度定数 $k = 2.43 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (5°C)、活性化パラメーターが $\Delta H^\ddagger = 124 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = +150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、解離的機構または解離的交替機構で進むと結論した。この錯体の Ru-py 錯体への置換反応では、次の一段階目と二段階目の反応速度定数 k_1 と k_2 を求めた。



30°C では、 $k_1 = 3.12 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 1.44 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、速度が錯体内の反応部位数に比例していること、活性化パラメーターは $\Delta H^\ddagger = 81\text{-}83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -13 \sim -7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で交替機構 (interchange mechanism, *I*) で進むが、トランス位末端配位子から Ru-O-Ru 骨格を介した影響は小さいことを示した。さらにピリジンの置換基を替えて種々のピリジン誘導体 Rpy ($\text{R} = \text{H}, 4\text{-NH}_2, 3\text{-NH}_2, 4\text{-Et}$,

3-Me, 4-Ac, 3-Ac, 4-CN, 3-CN) との置換反応速度を調べた。活性化パラメーターは、 $\Delta H^\ddagger = 66 \sim 92 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -51 \sim +21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta V^\ddagger = +1.3 \sim +3.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ の範囲で R に依存して変化し、 ΔH^\ddagger および ΔS^\ddagger と、R の電子供与性の強さを表すハメットの置換基定数 σ とが直線関係があることがわかった。反応機構に Rpy の電子的要因 (電子対供与能力) が大きく関わり、会合的交替機構から解離的交替機構まで遷移することがわかった。

第3章では、配位子 L が硫黄を含む配位子との錯体を新たに合成し、その配位構造および両座配位子の酸化還元誘起結合異性化を調べた結果を述べている。Ru-CH₃CN 錯体のトランス効果を利用し、配位性の弱い CH₃NO₂ を溶媒に用いて配位的関与を弱くすることで、硫黄を配位させることに成功した (L = THT, DHT)。また、含硫黄配位子を窒素配位させた錯体も合成できた (L = Tz, 4-MeTz, DMSO)。



液中での電気化学的測定を行ったところ、Ru^{III}₂/Ru^{II}Ru^{III} と Ru^{III}₂/Ru^{III}Ru^{IV} の準可逆な酸化還元対が観測された。硫黄配位錯体の酸化還元電位がいずれも窒素配位のものより酸化側にあること、しかし Ru-L の結合距離があまり変化していないことから、硫黄配位では逆供与の影響が大きく働き Ru の電子密度を減少させていると結論している。L = DHT と L = DMSO の錯体で、錯体の酸化還元に伴う結合異性化 (配位原子の切り替わり) があるかどうかを調べた。L = DHT では Ru^{III}₂/Ru^{III}Ru^{IV} の酸化に伴う S 原子から O 配位への結合異性化は観測されず、Ru-DMSO では、Ru^{III}₂/Ru^{III}Ru^{II} の還元に伴う O 原子から S 原子への酸化還元誘起結合異性が DMSO 溶液でみられた。この結果をもとに、溶媒の極性が錯体の安定度に影響を与えること、2つの配位原子間の電子的相互作用の影響などを議論している。

第4章では、架橋オキシド配位子にプロトンが付加したことが錯体の構造におよぼす影響について述べている。オキシド配位子にプロトンが付加した [Ru^{III}₂(μ-OH)(μ-CH₃CO₂)₂(HBpz₃)₂]BF₄·Et₂O (HBpz₃ = hydrotris(1-pyrazolyl)borate) の結晶構造を解析した。架橋オキシドに対しトランス位の窒素原子の配位結合長 Ru-N_{trans} (2.030 Å) は、プロトン化する前 (2.124 Å) と比べ短くなり、プロトンにより酸素の電子密度の低下とともに架橋オキシドによるトランス影響が小さくなることを示した。置換反応や結合異性化にもプロトン化が大きな影響を及ぼすことが示唆されたと結論した。

第5章では、本研究を総括し、今後の研究の方向を展望している。

本論文を通じて、一貫した考え方のもとに、研究のねらいを達成するために、デザインした新しい金属錯体を合成するところからはじめて、構造・性質・反応性について調べ、錯体の電子状態や本質的な反応性について考察していることは評価できる。本研究の成果は、新しい基礎的な発見や独創的なものを含み、錯体化学、溶液化学および生物無機化学の分野の発展に貢献し、今後の学術的展開の余地も大きい。

研究成果は、原著論文2編が審査付き学術雑誌に掲載され、1編は投稿済み審査中で、いずれも申請者が筆頭著者である。また国際学会における英語でのポスター講演も複数回行っている。

以上を総合し、本審査委員会は本学位論文が博士 (理学) の学位授与に値する十分な研究内容をもつものであると判断し、「合格」と判定した。