

Reactivity and Electronic Properties of N-Fused Porphyrin Ruthenium Complexes

松尾, 英明

<https://hdl.handle.net/2324/1931865>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 松尾英明

論 文 名 : Reactivity and Electronic Properties of N-Fused Porphyrin Ruthenium Complexes (N-フューズポルフィリンルテニウム錯体の反応性および電子的特性)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、 π 系拡張分子はその電気化学的、光学的性質から有機デバイス等への応用が期待されており、活発な研究が行われている。このため、従来にはない新たな概念による拡張 π 共役系開拓への期待が高まっている。なかでもゆがんだ π 系に代表される三次元共役系は合成の困難さから大きく注目されている。一方、異なるアプローチとして金属錯体による三次元共役系構築がある。シクロペンタジエニル (Cp) 配位子に代表される共役系を有する平面多座配位子は特徴的なサンドイッチ構造の錯体を形成し、金属 d 電子との相互作用によりその電子状態を調節することができる。これらのサンドイッチ錯体では、そのフロンティア軌道は配位子 π 電子と金属 d 電子が相互作用し、分子全体に広がっている。この構造的な特徴と電子物性を活かした、魅力的な触媒設計や超分子合成が現在活発に検討されている。この特異な d- π 相互作用を利用し、共役系の広い配位子を用いたメタロセンの合成が試みられているが、6 π 系の Cp 配位子をより大きな共役系を持つ配位子で置換した場合、共役系が広がるにつれて配位能が低下するという問題が生じるため、新たな合成手法の開拓が待たれている。

本論文では共役系拡張の手法として、大きな π 共役系への金属 d 軌道の導入を検討するため、N-フューズポルフィリンルテニウム錯体の反応性および電子物性の検討を行った。N-フューズポルフィリン (NFpH, **1**) 配位子は 1 価 3 座の窒素配位子として働くことが知られており、その構造的な特徴から、拡張 Cp 配位子として考えることができる。本研究では NFp をプラットフォームとして用いることで拡張 d- π 系の構築を検討した (図 1)。

第 1 章では拡張サンドイッチ錯体合成の試みおよびその物性について概観した。これまでいくつか巨大 d- π 系化合物が報告されているが、合成の困難さのため、体系的な研究は少なかった。そこで著者は、NFp 錯体に各種置換基を導入し、摂動効果を構造的および電子的特性の観点から系統的に研究することで、三次元共役系の性質の解明を試みた。

第 2 章では、NFp-ルテニウム錯体 Ru(NFp)(CO)₂Cl (**2**) の配位子交換反応について検討した。**2** は 2013 年に古田らにより報告された錯体で、半サンドイッチ型構造をとる。**2** は塩素配位子を持っており、配位子交換によってさまざまな NFp-ルテニウム錯体の簡便合成が期待できる。**2** の溶液中に Br⁻等の求核種を加えて加熱することで配位子交換反応が進行し、一連の NFp-ルテニウム錯体が得られた。**2** は配位子の位置関係により 3 種の異性体の存在が考えられるが、これらの反応の前後では化合物の立体化学は保持されていた。さらに、反応性が高いルテニウムヒドリド種 Ru(NFp)(CO)₂H の立体選択的な合成と安定な単離も達成した。

第 3 章では、第 2 章の知見を踏まえて、**2** における NFp 配位子の共役系の、d 軌道を介した伸張

を検討した。そのために Grignard 反応等によりアセチレン配位子の導入とブタジイン架橋 NFp-ルテニウム二量体 (**3**) の合成を行い、配位子効果を吸収スペクトル、電気化学測定、計算化学により考察した。**3** のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定より、NFp 配位子の酸化電位の分割が観測された。これは NFp 配位子間のルテニウム-ブタジイン部位を介した電子的な相互作用を示唆する。さらに得られた各種錯体において、吸収スペクトルを比較することで配位子効果を議論した。ベンゼニド配位子 (C₆H₅) やアセチレン配位子による共役系伸張の顕著な効果は見られなかったため、この系では配位子の誘起効果の方が大きく影響していると結論された。しかしながら、各錯体の 3 種の位置異性体間において、配位子の影響の度合いは異なっており、配位子の相対位置を慎重に選択することにより、共役系の効果的な伸張を達成できる可能性が示唆された。分子軌道計算結果もこの予想を支持した。

第 4 章では、サンドイッチ型錯体 Ru(NFp)Cp (**4**) の合成について詳説し、その構造および電子状態の解明を行った。**4** の合成により、NFp 配位子を利用した π 共役系拡張ルテノセン (RuCp₂) 型錯体の合成を達成した。**4** の吸収スペクトルおよび CV は RuCp 部位による大きな摂動を反映して、フリーベース体からのスペクトル形状の大幅な変化が見られた。さらに **4** の電子構造の詳細を評価するため、種々の置換基を有する NFp 配位子を用意し、置換基による摂動が電子物性にどのような影響を与えるかを検討した。CV 比較の結果、**4** はフリーベース体と比較して第一還元電位が置換基効果を受けにくくなっていることが明らかとなった。この結果は分子軌道計算からも説明された。**4** の HOMO において、NFp 配位子からルテニウム金属中心を介して Cp 配位子の π 軌道にまで広がる軌道の寄与が見られ、これが NFp による電子的な摂動の影響を受けにくくなっている原因であると考えられる。結果、**4** の HOMO-LUMO エネルギーギャップの大きさは NFp 置換基による影響が小さくなっている。

最後に第 5 章では、まとめと展望と題して、第 1 章から第 4 章までで得られた主要な知見を並べ、さらに将来の発展的な研究に関して論じ、本論文の総括とした。

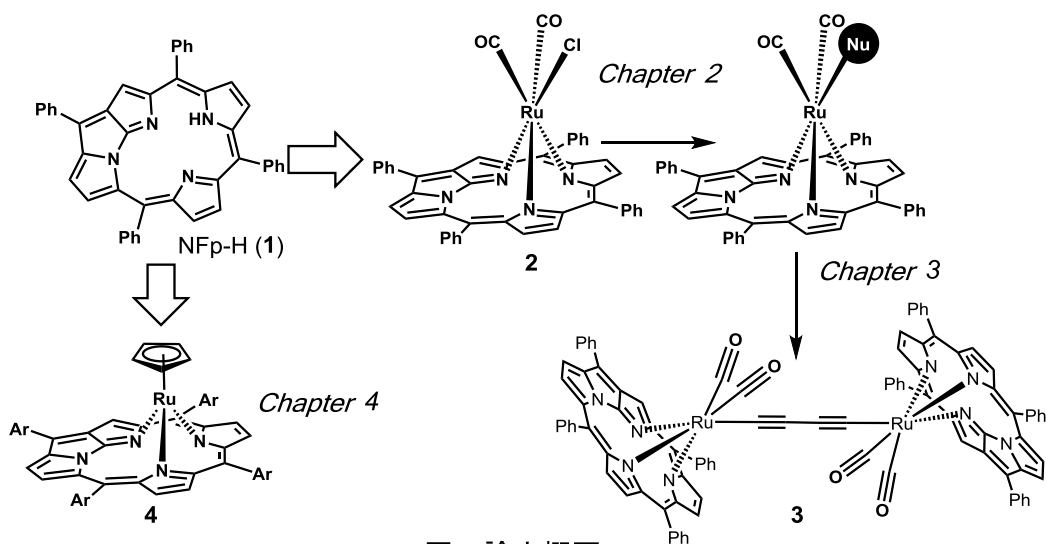


図1. 論文概要