

学位論文の要旨

Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
専攻 Division	地球生命物質科学専攻
学生番号 Student No.	51424201
氏名 Name	森 麻美

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

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)ヒドラゾン配位子としたルテニウム錯体の配位化学

学位論文の要旨 Abstract of Thesis

ヒドラゾン化合物は $R^1R^2C=N-NHR^3$ の基本骨格を有する化合物群であり、様々な生理活性を示すことが知られている。また、ヒドラゾン化合物は、錯体化学における配位子としても機能でき、その優れた設計性から配位高分子の構築素子などにも用いられている。一方で、Ru を中心金属に用いた錯体は、Ru^{II} から Ru^{VIII} までの広範にわたる酸化状態を取ることが可能であり、そのユニークな電子移動あるいはエネルギー移動に起因する物性探索が精力的に行われている。このような背景から本研究では、新規機能性錯体の創出を志向して、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)を配位子として新たに設計した。ヒドラゾン化合物には C=N 結合について 2 種類の幾何異性体が存在し、R¹ に 2-キノリル基を組み込むことで、quinoline-*N* とヒドラゾンの N-H プロトンとの水素結合相互作用による Z-体の安定化への寄与が期待できる。R³ には、2-キノリル基と立体的あるいは電子的効果の異なる配位ドナーを有するピリジン-2-カルボニル基を導入した。本論文では、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 HL を配位子とした Ru 錯体の合成を行い、その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を行った。本研究で使用した配位子 HL は E:Z = 58:42 の混合物として得られ、E 体から Z 体へは水酸化カリウムの添加により変換できることを明らかにした。

HL の E/Z 混合物と [RuCl₂(PPh₃)₃] (PPh₃ = 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。得られた 4 種の幾何異性体および連結異性体の構造は、X 線結晶構

造解析により決定した。そのうち *trans(Cl,Cl)*-, *cis(Cl,Cl)*-, *trans(P,N)*-, *trans(P,P)*-配置を有する幾何異性体については *trans(Cl,Cl)*-から *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。また、*trans(P,P)*-配置を有する錯体については HL が *amide-O* と *imine-N*、*imine-N* と *quinoline-N* でそれぞれ二座配位した2種類の連結異性体を得ることに成功した。本錯体系は二つの PPh₃ と二つの Cl⁻ を含む Ru 錯体において複数の幾何異性体を選択的に合成および単離し、それらの熱力学的安定性を明らかにした最初の例である。

Chapter II では、HL の架橋配位子としての可能性に着目し、*trans(P,P)*-[RuCl₂(PPh₃)₂{HL-κO(*amide*),κN(*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二核金属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。これまでに報告されたヒドラゾン化合物を配位子とした多核錯体は、いずれも錯体の自己集積を利用した手法で合成されており、段階的な錯形成による異種二核錯体の合成は報告例がない。この点において本系は、ボトムアップな多核錯体の分子設計を可能にする例を提示した。

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。単核錯体を硝酸セリウム(IV)アンモニウムで化学酸化すると、ヒドラゾン部位のプロトンが解離したヒドラゾナト-Ru^{III} 錯体 *trans(P,P)*-[RuCl₂(PPh₃)₂{L-κO(*amidato*),κN(*imine*)}] が得られた。また、塩基性条件下では溶存酸素によっても Ru 中心の酸化が起これ、同様のヒドラゾナト-Ru^{III} 錯体を得られた。この Ru^{III} 錯体は酸塩基の添加により可逆的にプロトンの脱着が起これ、プロトン化体であるヒドラゾニウム-Ru^{III} 錯体はチオ硫酸ナトリウムによる化学還元により、もとのヒドラゾン-Ru^{II} 錯体 *trans(P,P)*-[RuCl₂(PPh₃)₂{HL-κO(*amide*),κN(*imine*)}] に変換できることも明らかにした。

Chapter III では、異種金属二核錯体に対する合成法の拡充を目指し、HL が *pyridine-N* と *hydrazonato-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。HL の *E/Z* 混合物と [PdCl₂(cod)] (cod = 1,5-cyclooctadiene) を塩基性条件下で反応させると L⁻ が三座で Pd 中心に配位した [PdCl{L-κN(*pyridine*),κN(*hydrazonato*),κN(*quinoline*)}] 錯体が定量的に得られた。また、同様の反応を塩基を加えずに行うと、ヒドラゾン部位の N-H プロトンが *quinoline-N* に移動した双性イオン型の HL' が二座で配位した [PdCl₂{HL'-κN(*pyridine*),κN(*hydrazonato*)}] 錯体との混合物が得られた。また、*pyridine-N* と *hydrazonato-N* で二座配位した錯体は溶液中で配位子の *E* → *Z* 異性化を伴いながら *pyridine-N* と *hydrazonato-N*、*quinoline-N* の三座配位へと配位様式の変換が起これることを明らかにした。

[PdCl{L- κ N(pyridine), κ N(hydrazonato), κ N(quinoline)}]と[RuCl₂(PPh₃)₃]との反応により二核化に成功した。得られた二核錯体における Ru まわりの配位構造は *trans(Cl, Cl)*-構造であったが、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 とは異なる酸化状態の異種二核錯体が得られることがわかった。

Chapter IV では、共存配位子を PPh₃ と Cl⁻ から 2,2'-bipyridine (bpy) に変えて、配位した HL の N-H プロトンの酸性度に対する共存配位子効果を検討するとともに、HL を配位子とした Ru 錯体の更なる展開のため、Ru ポリピリジル錯体の合成を試みた。[Ru(bpy)₃]²⁺ 錯体は光酸化還元や発光挙動などの興味深い反応や物性を示すことが知られており、Ru 錯体の中で最もよく研究されている系のひとつである。生物無機化学の分野では、この特異な性質に着想を得たバイオイメージングへの応用研究が展開されている。しかしながら、[Ru(bpy)₃]²⁺ 自身は細胞に対する親和性が低いため、より高効率に細胞内へ取り込めるような配位子の改良が求められている。この点において、アリールカルボニルヒドラゾンは細胞の取り込みに対して良好な親和性を持つことが近年明らかになってきた。このような背景から共存配位子のひとつを HL に置換した Ru 錯体の合成を行い、その構造および性質について検討した。

[RuCl₂(bpy)₂]から二つの Cl⁻ を引き抜いた Ru(bpy)₂ 前駆体と Z-HL との反応により目的の [Ru(bpy)₂{HL- κ O(amide), κ N(imine)}](BF₄)₂ を得た。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 ポリピリジル錯体は、いずれも結晶中でヒドラゾン部位のプロトンが解離したヒドラゾナト型を取っているが、この錯体は結晶中でヒドラゾン型であることを確認した。溶液中では容易に脱プロトンが起こりヒドラゾナト型で溶存しているが、酸塩基の添加により可逆的なプロトンの脱着が可能であり、共存配位子によって HL の N-H 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。