

Title	Synthesis, Structures, and Electrochemical Properties of Sulfur-Bridged Ruthenium Complexes with Aliphatic Aminothiolate Ligands
Author(s)	松浦, 紀之
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46453
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	まつ 松 浦 のり 紀 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 20026 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Syntheses, Structures, and Electrochemical Properties of Sulfur-Bridged Ruthenium Complexes with Aliphatic Aminothiolate Ligands (脂肪族アミノチオレート配位子をもつ硫黄架橋ルテニウム錯体の合成、構造、および電気化学的性質)
論文審査委員	(主査) 教授 今野 巧 (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 海崎 純男

論文内容の要旨

ルテニウムは数多くの酸化状態をとることができる金属であり、特異な酸化還元挙動や磁性などへの興味から、これまで様々な有機配位子を用いて数多くのルテニウム金属錯体の合成がなされている。しかしながら、チオラト基が配位したルテニウム錯体については、芳香族チオール配位子を用いたものが数例あるのみであり、脂肪族アミノチオール配位子を用いた研究例はこれまで報告されていない。本研究では、最も単純な脂肪族アミノチオール配位子である 2-アミノエタンチオール (Haet) をルテニウムに配位させた金属錯体を新たに合成し、チオラト基をもつルテニウム錯体に特徴的な立体構造、電気化学的性質、および反応性などについて検討した。

まず、 $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{DMSO})_4]$ と Haet との反応を行うことにより、ルテニウムイオンに aet が N, S キレート配位した単核錯体の合成を目指した。しかし、目的とした単核錯体は得られず、硫黄架橋三核錯体、 $[\text{Ru}\{\text{Ru}(\text{aet})_3\}_2]^{2+}$ が直接単離された。この三核錯体は、構造を保ったまま容易に酸化されて、一電子酸化体である $[\text{Ru}\{\text{Ru}(\text{aet})_3\}_2]^{3+}$ となった。この一電子酸化体については、異性体分離 (*meso* 体、*rac* 体) に成功するとともに、光学活性体の電解 CD スペクトルを測定することにより、一電子還元してもそのキラル配置は変化しないことを確認した。また、酸化数の異なるこれらの錯体 ($[\text{Ru}\{\text{Ru}(\text{aet})_3\}_2]^{n+}$, $n=2$ および 3) の電子状態についても、磁化率測定や EPR スペクトル測定により明らかにした。

次に、aet を配位させた単核錯体を単離すべく、2分子の 2,2'-ビピリジン (bpy) をもつ $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{bpy})_2]$ を用いて Haet · HCl との反応を行った。しかしながら、この反応においても単核錯体の単離には至らず、代わりに、 Ru_2S_2 コアをもつ硫黄架橋ルテニウム二核錯体、 $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-Haet})_2]^{4+}$ が得られた。この二核錯体についても、異性体 (*meso* 体、*rac* 体) 分離を行うとともに、異性体間の電気化学的挙動の違いを明らかにした。また、 $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-Haet})_2]^{4+}$ と塩化ベンゾイルとの反応を行うことにより、末端 NH_3^+ 基がアミド化された硫黄架橋二核錯体、 $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOPh})_2]^{2+}$ を合成した。この錯体の酸化電位を出発の錯体のもものと比べることにより、錯体の電荷に基づく静電効果が二核錯体の酸化還元電位に大きな影響を与えることを明らかにした。

一方、過剰量の Ag^{I} イオン存在下、 $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ と Haet とを反応させることにより、2つの $[\text{Ru}(\text{aet})(\text{bpy})_2]^+$ ユニットが Ag^{I} で連結された硫黄架橋 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{II}}$ 三核錯体、 $[\text{Ag}\{\text{Ru}(\text{aet})(\text{bpy})_2\}_2]^{3+}$ を得た。この錯体の反応性は高

く、過酸化水素水やヨウ化メチルを反応させると、スルフィナトおよびスルフィド単核錯体が形成されることがわかった。また、 $[\text{Ag}\{\text{Ru}(\text{aet})(\text{bpy})_2\}_2]^{3+}$ の中心の Ag^{I} イオンを他の金属イオンに置換した多核錯体の合成にも成功し、この $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{II}}$ 三核錯体が、 $[\text{Ru}(\text{aet})(\text{bpy})_2]^+$ ユニットの供給源として有効に働くことを明らかにした。

以上、本研究では、単純な脂肪族アミノチオレート型配位子である aet を用いて、三重 S 架橋、二重 S 架橋、および一重 S 架橋構造をもつルテニウム多核錯体を各種合成するとともに、それらの基礎的な諸性質を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、単純な脂肪族アミノチオレート型配位子を用いて、三重硫黄架橋、二重硫黄架橋、および一重硫黄架橋構造をもつ一連のルテニウム多核錯体を新規に合成し、それらの立体化学的性質や電気化学的性質をはじめとする諸性質について研究したものである。これにより、チオラト型ルテニウム多核錯体の構造安定性、酸化還元的性質、反応性、さらにはチオラト基に配位されたルテニウムイオンの電子状態についても解明がなされた。これらの成果は、ルテニウム配位化学に対して基礎的かつ重要な知見を与えるものであり、よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。