



Title	Structural Study on Multinuclear Gold(I), Silver(I), and Copper(I) Complexes Derived from Benzothiazolines
Author(s)	Takino, Yusuke
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24528
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【37】

氏 名	たきの 野 裕 輔
博士の専攻分野の名称	博 士（理学）
学 位 記 番 号	第 2 5 1 9 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 24 年 3 月 22 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	Structural Study on Multinuclear Gold(I), Silver(I), and Copper(I) Complexes Derived from Benzothiazolines (ベンゾチアゾリンから誘導合成される金(I)、銀(I)、および銅(I)多 核錯体の構造研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 今野 巧 (副査) 教 授 山成 数明 教 授 石川 直人

論 文 内 容 の 要 旨

【序論】

11 族元素の金(I)、銀(I)、および銅(I)イオンは、 d^{10} の閉殻電子配置をもつ。そのため、これらの金属イオンを中心にもつ金属錯体には配位子場安定化エネルギーの寄与が無く、多様な配位構造をとることが知られている。

特に、他の金属イオンでは珍しい2配位直線構造をとりうるため、構造化学の観点からも興味もたれる。

本研究では、11族 d^{10} 金属イオン (Au^I , Ag^I , Cu^I) に対する配位挙動がほとんど解明されていないイミノチオフェノレート配位子の反応性について、互変異性によりイミノチオフェノレート配位子として機能するベンゾチアゾリン類(図1)を用いることにより系統的に調査し、得られる金属錯体の構造を明らかにすることを目的とした。その際、これらの金属イオンを二種類含む異種金属多核錯体の構造特性についても調査した。さらに、配位子の置換基や外的要因がこれらの錯体の構造に与える影響についても検討した。

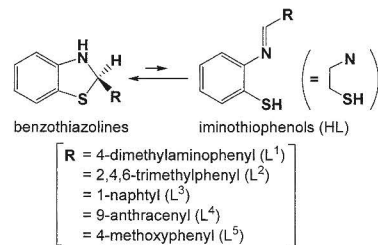


図1 ベンゾチアゾリン類の互変異性

【ベンゾチアゾリンから誘導合成される同種金属多核錯体】

Au^I イオンとの反応からは、2つの硫黄架橋環状4核錯体、 $[Au_4L_4]$ ($L = L^1, L^2$)、が得られた。単結晶X線構造解析の結果、いずれの環状錯体においても、イミノチオフェノレート型配位子 L がS単座で Au^I イオンに配位し、イミノ基は非配位の状態であることがわかった(図2)。また、置換基による環状構造への影響は観測されなかった。 Ag^I イオンとの反応からは、5つの硫黄架橋環状4核錯体、 $[Ag_4L_4]$ ($L = L^1 - L^5$)、が得られた。いずれの環状錯体においても、イミノチオフェノレート配位子 L は、架橋チオラト基と単座イミノ基を介して Ag^I イオンに配位していた。しかし、配位子の違いにより、金属周りの配位環境が異なる二種類の環状構造が存在することがわかった(図3)。これは、 Ag^I イオンの柔軟な配位構造を反映したものである。 Cu^I イオンとの反応からは、配位子の種類や使用する溶媒の違いにより、核数の異なる4種類の硫黄架橋多核錯体得られた。比較的小さなジメチルアミノフェニル基をもつ配位子(L^1)を用いた場合では、 $CH_3CN/MeOH$ 中で Cu^I イオンと反応させると、 $\{Cu_7S_6\}$ ユニットと $\{Cu_3S_3\}$ リングからなる10核錯体 ($[Cu_{10}(L^1)_9]PF_6$) が得られた(図4a)。また、 $CH_3CN/CHCl_3$ 中で同様の反応を行うと、2つの $\{Cu_4S_4\}$ リングからなる8核錯体 ($[Cu_8(L^1)_8](PF_6)_2$) が得られた(図4b)。一方、嵩高い置換基をもつ配位子(L^2 や L^4)を用いた場合では、置換基の立体障害の影響により10核錯体や8核錯体は形成されず、環状3核錯体 ($[Cu_3(L^2)_3]$) と環状4核錯体 ($[Cu_4(L^4)_4]$) が得られた(図4c, d)。さらに、 L^1 を用いた反応をハロゲン化物イオン X^- の存在下で行うと、 X^- のテンプレート効果により、4つの $\{Cu_3S_3\}$ リングが集積化した球状の16核錯体、 $[Cu_{16}(L^1)_{12}X](PF_6)_3$ ($X = Cl, Br, I$)、が得られることも見出した(図4e)。以上の結果から、ベンゾチアゾリン類と Cu^I イオンとの反応からは、硫黄架橋環状構造を基調とした多様な多核錯体が形成され、置換基や溶媒、ならびにテンプレートイオンによりその構造が大きく変化することを明らかにした。

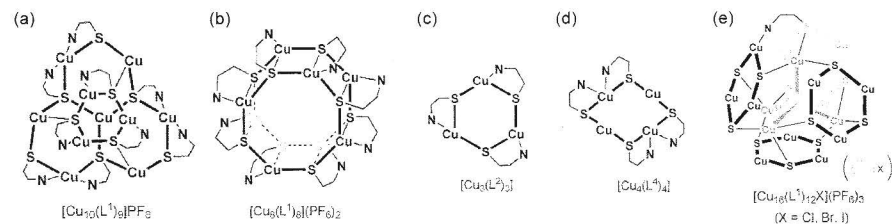


図4 Cu^I 錯体の模式図

【ベンゾチアゾリンから誘導合成される異種金属多核錯体】

ベンゾチアゾリン類に Au^I と Ag^I イオンを同時に反応させると、 Au^I と Ag^I がS原子を介して交互に並んだ異種金属4核錯体、 $[Au_2Ag_2L_4]$ ($L = L^1, L^2$)、が選択的に得られた。X線構造解析から、この錯体は、 Ag^I_4 4核錯体と類似の環状構造であることがわかった(図5)。 Au^I と Cu^I イオンを同時に反応させた場合にも、類似の異種金属環状4核錯体、 $[Au_2Cu_2L_4]$ ($L = L^1, L^2$)、が選択的に得られた。一方、 Ag^I と Cu^I イオンを同時に反応させた場合には、このような選択的な錯形成は起こらず、反応溶液の 1H NMRスペクトルより多数の混合物の形成が示された。その内の1成分については結晶化に成功し、X線構造解析により、非常に複雑な構造をもつ釣鐘型の異種金属21核クラスター、 $[Ag_{12}Cu_9(L^1)_{16}(CH_3CN)Cl](ClO_4)_4$ 、であることが判明した。これらの結果から、 $Au^I_2Ag^I_2$ および $Au^I_2Cu^I_2$ 4核錯体の選択的形成は、 Au^I イオンの直線二配位性ならびにイミノ基の Ag^I や Cu^I に対する優先的な配位結合形成によるものと考えた。

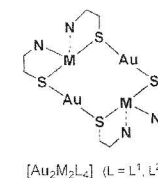


図5 $Au^I M^I$ 錯体の模式図 ($M = Ag, Cu$)

興味深いことに、これらの異種金属4核錯体は、2種類の同種金属環状錯体の溶液を混合した場合にも定量的に形成されることが 1H NMRスペクトルより明らかになった(図6)。このような同種金属環状錯体同士の位置選択的な金属交換による異種金属化反応は、これまで報告例がない。

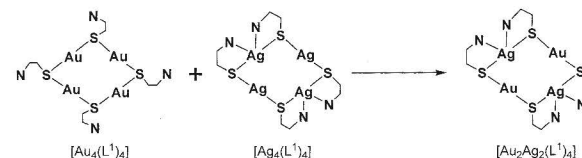


図6 同種金属環状錯体同士の反応による異種金属化反応

【総括】

本研究では、ベンゾチアゾリン類と11族 d^{10} 金属イオンとの反応により、イミノチオフェノレート配位子をもつ同種および異種 d^{10} 金属錯体の系統的な合成と構造決定を行った。その結果、いずれの系においても、硫黄架橋環状構造 ($\{M-S\}_n$) を基調とした多核化合物群が形成されることが分かった。特に、高配位数を取りやすい銅(I)イオンにおいては、 μ_3 -S架橋構造生成によりクラスター形成が可能であり、その構造は置換基の立体障害、溶媒、およびテンプレートイオンにより制御可能であることを見出した。また、混合金属系の場合では、 Au^I イオンの直線配位性と Ag^I/Cu^I イオンのイミノ基との親和性の両方の要求を満たすように、単一の環状錯体 ($[Au_2M_2L_4]$ ($M = Ag, Cu$)) が選択的に形成されることが分かった。さらに、同種金属環状構造同士が環構造の組み換えにより異種金属化するという興味深い反応も見出した。以上、本研究では、イミノチオフェノレート型配位子の11族金属イオンに対する配位挙動を明らかにするとともに、イミノ基の配位が異種金属構造の制御に重要な役割を果たすことを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ベンゾチアゾリン類と11族 d^{10} 金属イオンとの反応から得られる同種および異種 d^{10} 金属錯体の構造、反応性、および諸性質についてまとめたものである。本研究により、いずれの系においても、硫黄架橋環状構造を基調とした多核化合物群が形成されることが明らかにしている。特に、高配位数を取りやすい銅(I)イオンにおいては、 μ_3 -S架橋構造生成によりクラスター形成が可能であり、その構造は置換基の立体障害、溶媒、およびテンプレートイオンにより制御可能であることを見出した。また、混合金属系においては、 Au^I イオンの直線配位性と Ag^I/Cu^I イオンのイミノ基との親和性の両方の要求を満たすように、単一の環状錯体が選択的に形成されることを明らかにしている。さらに、同種金属環状構造同士が環構造の組み換えにより異種金属化するという興味深い反応も見出し

ている。これらの成果は、11 族金属イオンを対象とする錯体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。