



Title	Coordination Chemistry of Gold(I) Metalloligands with Mixed Sulfur-containing Amino Acid and Mono-, Di-, or Triphosphine
Author(s)	橋本, 悠治
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34043
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (橋本 悠治)	
論文題名	Coordination Chemistry of Gold(I) Metalloligands with Mixed Sulfur-containing Amino Acid and Mono-, Di-, or Triphosphine (含硫アミノ酸とモノホスフィン、ジホスフィン、またはトリホスフィンを併せもつ金(I)錯体配位子の配位化学)
論文内容の要旨	
複数の金属元素から成る「多核金属錯体」は、金属イオン同士の協同効果による魅力的な性質が期待されるため、古くから盛んに研究されている。望みの性質を示す金属錯体を得るための戦略として最も一般的なものは、用いる有機配位子を有機化学的手法により改良することである。これに対して、単なる有機配位子ではなく、配位可能な部位をもつ金属錯体を「錯体配位子」として用いる方法も多核錯体の合成に有用である。この方法により、多核錯体を合理的に構築できるほか、金属錯体特有の性質を取り込んだ配位子が利用可能となる。また、錯体配位子は、用いる有機配位子の選択により様々な誘導体が合成可能であり、煩雑な有機合成なしにその機能を調節することができる。しかしながら、錯体配位子上の補助配位子によって錯体配位子の機能、ならびにそこから誘導される多核錯体の構造や性質を制御することを目指した系統的な研究は殆どなされていない。本研究では、配位可能な部位を導入する配位子（ドナー配位子）として含硫アミノ酸を、錯体配位子の機能を調節する配位子（補助配位子）としてホスフィン類を併せもつ金(I)錯体配位子を設計し、それらと金属イオンとの反応から得られる異種金属多核錯体の調査を通して、この種の錯体配位子の基礎的な配位化学を明らかにすることを目的とした。含硫アミノ酸であるD-ペニシラミン（D-H₂pen）は、硫黄単座で金(I)イオンに結合し、N,O,Sの3種のドナーを他の金属への配位に利用できる。また、錯体配位子中の金(I)イオンは、含硫アミノ酸とホスフィンを直線的に連結するとともに、<i>aurophilic interaction</i>による配座制御や配位結合の組み換え反応を利用した動的特性を与えることもできる。ホスフィンは、様々な構造のものが利用可能であり、金(I)-ホスフィン骨格がD-pen部分の第二の金属イオン（M）に対する配位能を制御することにより、Mに由来する様々な性質を引き出すことができると期待される。 含硫アミノ酸（ドナー配位子） N, O, S配位ドナー、pH応答、水素結合、キラリティ 金(I)イオン 含硫アミノ酸とホスフィンの連結、<i>aurophilic interaction</i>による構造制御 第二の金属イオン 色、発光、磁性、酸化還元などの様々な特性 ホスフィン（補助配位子） 機能性部位の数、位置、配向を制御	
まず、単座ホスフィンであるトリフェニルホスフィン（PPh₃）をもつ錯体配位子、[Au(PPh₃)(D-pen)]⁺、を合成し、その金属イオン（M = Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}）への配位挙動を調査した。その結果、いずれの場合も、Mが<i>trans</i>-(O)-N₂O₂S₂八面体環境にある三核錯体、[M{Au(PPh₃)(D-pen)}₂]²⁺（M = Co^{III}, n = 1; M = Ni^{II}, n = 0; M = Zn^{II}, n = 0）、が得られ、この種の錯体配位子の基本的な配位挙動が明らかとなった。その他、溶媒への溶解性や発光挙動、酸との反応性など、D-penとホスフィンをもつAu^I-M錯体に特有の性質を明らかにした。 二座ホスフィンであるビス(ジフェニルホスフィノ)メタン（dppm）を用いた場合には、金(I)二核および三核の構造をもつ2種の錯体配位子、[Au₂(dppm)(D-pen)]²⁺および[Au₃(dppm)₂(D-pen)]⁺、が得られた。これらの錯体配位子は、いずれも六座キレート型配位子として働き、金属イオン（M = Ni^{II}, Zn^{II}）との反応により、それぞれ8員環状三核錯体、[M{Au₂(dppm)(D-pen)}₂]⁺、および12員環状四核錯体、[M{Au₃(dppm)₂(D-pen)}₂]⁺、を形成した。これらの錯体配位子および環状錯体は、{Au(dppm)}⁺部分の挿入/除去によってAu₂/Au₃構造の相互変換が可能であり、特に環状錯体では、溶媒、酸/塩基、酸化還元的外部刺激によって、色、磁性、キラル光学特性、発光特性の変化を伴う構造変換が達成された。また、これらの配位挙動および構造変換反応には、<i>aurophilic interaction</i>や金(I)配位結合の反応活性といった金-ホスフィン骨格に由来する性質が重要な役割を果たしていることも明らかとなった。 三座ホスフィンである1,1,1-トリス(ジフェニルホスフィノ)メチル)エタン（tdme）をもつ金(I)三核錯体配位子、[Au₃(tdme)(D-pen)]³⁺、とコバルトイオンとの反応では、反応経路の違いにより、九核錯体、[Co^{III}{Au₃(tdme)(D-pen)}₃]₂、	

および四核錯体、 $[\text{Co}^{\text{III}}\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}]$ 、の2つの異なる構造の錯体を得られ、錯体配位子の多座化によって多金属の集積および配位様式の多様化が可能となることが示された。また、この九核錯体は、脂肪族チオレート配位八面体型コバルト(II)中心を持っているにもかかわらず、空気に非常に安定であり、極めて珍しい例である。この特異な酸化耐性は、強力な酸化剤で処理して得たコバルト(III)誘導体、 $[\text{Co}^{\text{III}}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]^{3+}$ 、の構造および分光学的調査により、金-tdme部分の立体的制約がD-penの配位能を抑制しているためであると分かった。従って、金-ホスフィン骨格によって、間接的にD-pen部分が配位した第二の金属 (M) の配位子場を調節できることが示された。

以上本研究では、含硫アミノ酸 (D-pen) とモノホスフィン (PPh_3)、ジホスフィン (dppm)、またはトリホスフィン (tdme) をもつ金(I)錯体配位子の金属イオンへの配位挙動、ならびにそれらから構築される異種金属多核錯体の構造、性質、および反応性の調査を通して、含硫アミノ酸とホスフィンを併せもつ Au^{I} -M多核錯体の基礎的な配位化学を明らかにした。また、それらの潜在的応用性についても提示し、この種の多核錯体が高度な機能を実現するための機能性分子として有望な化合物群であることを示した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (橋本 悠治)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	今野 巧
	副 査	教授	船橋 靖博
	副 査	教授	山口 和也
論文審査の結果の要旨			
本論文は、配位可能な部位を有する配位子として含硫アミノ酸を、錯体配位子の機能を調節する配位子としてモノホスフィン、ジホスフィン、またはトリホスフィンを導入した金(I)錯体配位子の設計と合成、および、それらの金属イオンへの配位挙動と形成される多核金属錯体の構造と性質についてまとめたものである。モノホスフィンを導入した錯体配位子系においては、この種の錯体配位子の基本的な配位挙動を明らかにし、一方、ジホスフィンを導入した系においては、二種の環状多核構造の形成、それらの構造の外部刺激による相互変換、および相互変換に伴う色、磁性、キラル光学特性、発光特性などの物性変化を見出している。また、トリホスフィンを導入した系においては、配位様式の違いによる2種の多核構造の形成、トリホスフィン部位の立体規制による金属イオンの珍しい酸化状態の安定化などを見出している。これにより、含硫アミノ酸とホスフィンを併せもつ多核錯体の基礎的な配位化学を明らかにするとともに、この種の多核錯体が高度な機能を実現するための機能性分子として有望な化合物群であることを示した。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。			