



Title	Study on Design of Self-Assembled Complexes Constructed from Multidentate Ligand : Rational Synthesis and Characterization
Author(s)	安立, 京一
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44034
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 あ安 だち立 けい京 いち一

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 7 5 2 0 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 15 年 3 月 25 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 Study on Design of Self-Assembled Complexes Constructed from
Multidentate Ligand : Rational Synthesis and Characterization
(多座配位子の連結能を利用した集積型金属錯体の合理的合成と物性)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 海崎 純男

(副査)

教 授 川合 知二 教 授 今野 巧 助教授 川田 知

論 文 内 容 の 要 旨

集積型遷移金属錯体を用いた特異的な電子機能を有する物質系の構築をめざし、多様な配位形式を持つテトラヒドロジオキソピラジンジカルボニトリル (H_2tdpd) の配位結合能と水素結合能を利用した新規集積型金属錯体の合理的設計と物性を検討した。

・配位結合を利用した集積型金属錯体の合成

中心金属に銀(I)を用いたところ、 $[\text{Ag}_2(\text{tdpd})]_n$ を得た。 tdpd^{2-} は全てのヘテロ原子が銀に配位し、七つの銀を連結することで三次元に広がった構造を形成していた。 tdpd^{2-} の配位形態を制御することで、集積構造の制御ができると考え、マンガンやコバルトを用いて合成を行ったところ $[\text{M}(\text{tdpd})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (M(II)=Mn, Co)を得た。 tdpd^{2-} は三つの金属を連結し、金属は三角格子の格子点上に存在する。磁気的挙動を検討したところ、三角格子特有の挙動がみられた。また、更なる配位子を添加することでも集積構造制御可能と考え、中心金属に銅(II)を用い直線状に連結可能なピラジン(pyz)を用いて合成したところ $[\text{Cu}(\text{tdpd})(\text{pyz})](\text{H}_2\text{O})_n$ を得た。 tdpd^{2-} と pyz が異なる方向に銅(II)を連結し、銅(II)は二次元四角格子を形成していた。 pyz 様の配位子 4,4'-ビピリジン (bpy)を用いたところ、銅(II)は bpy が架橋した方向にのびた四角格子を形成していた。さらに金属イオンの配位環境の制御からも結晶構造制御が可能になると考え、キレート配位可能な配位子、フェニレンジアミン(pda)を用い、中心金属に銅(II)を用いて合成を行ったところ、 tdpd^{2-} が銅(II)を架橋した一次元配位高分子 $[\text{Cu}(\text{tdpd})(\text{pda})]_n$ を得た。この鎖状構造は鎖内の pda と tdpd^{2-} の水素結合により安定化されている。

・水素結合を利用した集積型金属錯体の合成

tdpd^{2-} のビス型単核錯体は水素結合のアクセプターが並んだ構造を形成する。一方モノプロトン化したメラミンは、水素結合ドナーを並べた構造となる。錯体とメラミニウムカチオンが相補的にモジュールを形成すると考えられ、このモジュールからの集積構造の制御を試みた。二価の金属と H_2tdpd から成る単核錯体 $[\text{M}(\text{tdpd})_2]$ を水素結合素子メラミン (mel) で連結することで、二次元に広がる集積型金属錯体を得た。この集積構造はモジュールが水素結合で繋がれて層構造を形成していた。さらにモジュール同士の相互作用を変化させることで、集積構造の制御ができると考え、メラミンの一部をフェニル基に置換したベンゾグアナミンを用い合成を行った。同様のモジュールが形成され

るものの、用いる金属イオンの違いにより集積構造が変化した。しかし、いずれも錯体が鎖状或いは層状構造などの低次元構造を形成し、そのすき間に置換基を向ける構造をとっていた。そこでメラミンと同様の水素結合部位と、熱可塑性を示すジアリルアミノ基やヘプチル基を有する、damel や dhtz を水素結合素子に用いることで集積構造の制御および熱応答性を検討した。モジュールはこれまで同様の三重水素結合を有するが、水素結合が抑制されたため、その集積構造は変化した。単核錯体は層状構造を形成し、層間では Hdamel^+ や Hdhtz^+ 同士が疎水結合により集積化している。またそれぞれの熱可塑性を検討したところ、相転移が観測され、置換基に特有の物性を集積体に付与することに成功した。

論文審査の結果の要旨

安立京一君は、1,4,5,6-テトラヒドロ-5,6-ジオキソ-2,3-ピラジンカルボン酸イオン tdpd^{2-} の多様な配位結合能と水素結合能を利用して、以下のような新規集積型錯体を合成し、構造と物性に関して、重要な結果を得た。

1) 銀 (I) を用いて得られた $[\text{Ag}_2(\text{tdpd})]_n$ では、 tdpd^{2-} の全てのヘテロ原子が銀に配位し、 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 結合をもつ珍しい構造を形成していた。 Mn(II) や Co(II) で得られる $[\text{M}(\text{tdpd})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ は、三つの金属が三角格子の格子点上に存在する三角格子構造で、これらは、金属錯体では極めて珍しいもので、その構造特有の磁性が見られた。また、 Cu(II) の場合、直線状に連結可能なピラジン (pyz) や 4,4'-ビピリジン (bpy) を含む $[\text{Cu}(\text{tdpd})(\text{pyz or bpy})](\text{H}_2\text{O})_n$ では、銅は二次元四角格子や四角格子を形成する。さらにキレート配位子、フェニレンジアミン (pda) を用いると、一次元配位高分子 $[\text{Cu}(\text{tdpd})(\text{pda})]_n$ を得た。

2) 単核錯体 $[\text{M}(\text{tdpd})_2]$ とメラミン (mel)、その誘導体のフェニル基を持つベンゾグアニナン (bg)、ジアリルアミノ基やヘプチル基を有する damel や dhtz からなる錯体 $[\text{HL}]_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{tdpd})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{solv.}$ ($\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}$; $\text{L} = \text{mel, bg, damel, dhtz}$) を合成した。これらは、 $[\text{M}(\text{tdpd})_2]$ 一個が3つのプロトンアクセプターとなって、プロトンドナーの L 二個と強固に三重水素結合で連結することで、鎖状或いは層状構造などの低次元構造を形成し、そのすき間に置換基を向ける構造をとることを明らかにした。この三重水素結合も新しいタイプのものである。これらには、置換基間の疎水性相互作用による熱特性や置換基の発光特性が見られることを明らかにした。

以上の研究成果は、多座配位子 tdpd^{2-} の連結能が中心金属や共存配位子、水素結合能の違いによって、集積構造のトポロジーや次元性を制御するとともに、磁性や光・熱物性をも付与できる可能性を示す重要な知見であって、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。