

Title	Synthesis, Stereochemistry, and Reactivity of Sulfur-Bridged Multinuclear Complexes with Non-Bridging Thiolato Groups
Author(s)	近本, 悠
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45640
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	近本 悠
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19206 号
学位授与年月日	平成17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	Synthesis, Stereochemistry, and Reactivity of Sulfur-Bridged Multinuclear Complexes with Non-Bridging Thiolato Groups (非架橋チオラト基を持つ硫黄架橋多核錯体の合成、立体化学、および 反応性)
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

金属イオンに配位したチオラト基は高い求核性を残しており、種々の金属イオンと反応して硫黄架橋多核構造を形成する傾向にある。この性質を利用して、チオラト単核錯体と各種金属イオンとの反応により、これまで数多くの錯分子集合体が構築されている。しかしながら、これまでに得られている多核錯体は、硫黄原子が全て架橋構造をとっているため反応不活性であり、これらの多核錯体のさらなる高次集合化は期待できない。そこで本研究では、まず非架橋チオラト基を有する多核錯体の合成を行い、その立体化学的特性を明らかにした。さらに、これらの錯体をさらなる反応に用いることによって新規の分子集合体を構築し、多核錯体中の非架橋チオラト基の反応性を追究した。

$fac(S)\text{-[Co(aet)}_3]$ と平面型金属イオン ($M = Pd, Pt$) の反応により、末端に2つの非架橋チオラト基を持つ硫黄架橋 $Co^III M^II Co^III$ 三核錯体 $[M\{Co(aet)_3\}_2]^{2+}$ を合成した。これらの錯体では、 $[Co(aet)_3]$ ユニットは $mer(S)$ 配置に異性化されていた。 $Co^III Pd^II Co^III$ 錯体では、末端非架橋硫黄原子が syn 配置をとる異性体のみが得られた。この選択性は、末端の非架橋硫黄原子の $trans$ 影響が中心の Pd^{II} を介して相互に影響しあう ' $remote\ trans\ influence$ ' に由来していることが分かった。一方、 $Co^III Pt^II Co^III$ 錯体では置換不活性な $Pt-S$ 結合のため、 syn 体および $anti$ 体の2種の異性体が同時に形成された。そして、 $Co^III M^II Co^III$ 三核錯体 $[M\{Co(aet)_3\}_2]^{2+}$ 中の非架橋チオラト基の反応性を調査するため、各種反応を検討した。① $Co^III M^II Co^III$ 三核錯体中の非架橋チオラト基を水溶液中でアルキル化することに成功した。この際、硫黄原子のアルキル基の種類によって ' $remote\ trans\ influence$ ' を調節でき、 $Co^III Pd^II Co^III$ 三核錯体では末端硫黄原子の幾何配置を制御できることを示した。② $Co^III Pd^II Co^III$ 三核錯体間に $dibromoxylene$ を反応させることにより、 $Co^III Pd^II Co^III$ 三核ユニットが $xylyl$ 基によって連結された環状錯体の構築に成功した。これにより、非架橋チオラト基を持つ多核錯体がアルキル化によって集合化できることを示した。またこの際、用いる連結ユニットの幾何構造の違いにより、環状構造の立体異性を制御できることも明らかにした。④ $Co^III Pt^II Co^III$ 錯体を Au^I イオンと反応させたところ、 syn 体からは $Co^III_4 Pt^II_2 Au^I_2$ 環状八核錯体が、 $anti$ 体からは $\{Co^III_2 Pt^II Au^I\}_n$ 一次元錯体ポリマーがそれぞれ形成された。この結果、多核錯体中における非架橋チオラト基の幾何配置の違いによって、得られる集合体の構造が制御できることを示した。

$fac(S)\text{-[M(aet)}_3]$ ($M = Co, Rh$) と $trans\text{-[PtCl}_2(RNH_2)_2]$ ($R = H, CH_3$) の反応により、2つの非架橋チオラト基を

有する硫黄架橋 $M^{\text{III}}_2Pt^{\text{II}}_2$ 四核錯体 $\{Pt(RNH_2)_2\}_2\{M(aet)_3\}_2^{4+}$ を合成した。この錯体中の $[M(aet)_3]$ ユニットは、出発の *fac(S)* 配置を保持していた。また、これらの四核錯体は *meso-anti* と *racemic-syn* の 2 種の異性体のみを選択的に形成することが分かった。 $\{Pt(NH_3)_2\}_2\{M(aet)_3\}_2^{4+}$ を Ag^I イオンと反応させたところ、*meso-anti* 体からは $\{M^{\text{III}}_2Pt^{\text{II}}_2Ag^I\}_n$ 一次元鎖状錯体が、*racemic-syn* 体からはディスクリートな $M^{\text{III}}_2Pt^{\text{II}}_2Ag^I$ 五核錯体が形成された。また、 $\{Pt(CH_3NH_2)_2\}_2\{Co(aet)_3\}_2^{4+}$ を Ag^I イオンと反応させることにより、*racemic-syn* 体では NH_3 を配位した錯体と同様の五核錯体が得られたが、*meso-anti* 体からは一次元鎖状錯体は得られず、 $Co^{\text{III}}_2Pt^{\text{II}}_2Ag^I_2$ 六核錯体が得られた。これにより、これらの錯分子集合体の全体構造は、前駆体である四核錯体のジアステレオ異性や配位子の立体障害によって制御可能であることを明らかにした。

以上本研究では、非架橋チオラト基を持つ多核錯体の新規合成に成功し、これを集合化させることに成功した。これにより非架橋チオラト基を有する多核錯体の形成を経由した段階的なチオラト架橋反応が、多種の金属イオンを取り込んだ錯分子集合体の構築に極めて有効であることを証明した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、チオラト単核錯体から非架橋チオラト基を持つ硫黄架橋多核錯体 ($Co^{\text{III}}Pd^{\text{II}}Co^{\text{III}}$ 三核錯体、 $Co^{\text{III}}Pt^{\text{II}}Co^{\text{III}}$ 三核錯体、 $Co^{\text{III}}Pt^{\text{II}}_2Co^{\text{III}}$ 四核錯体、および $Rh^{\text{III}}Pt^{\text{II}}_2Rh^{\text{III}}$ 四核錯体) を新規に合成し、その立体化学的挙動および得られた多核構造中の非架橋チオラト基の各種反応性について研究したものである。これにより、連結金属イオンを変えることによる立体選択性の違い、さらには末端の非架橋硫黄原子による中心の金属を介した '*remote trans influence*' の存在を見出した。同時に、多核構造中に導入した非架橋チオラト基が反応活性であることを明らかにし、多核錯体をハロゲン化アルキルや金属イオンと反応させることによって、多核錯体をビルディングブロックとする様々なタイプの錯分子集合体が構築できること示した。また、これらの錯分子集合体の全体構造は、ビルディングブロックとなる多核錯体の立体構造によって制御可能であることも示した。以上、本研究は、チオラト単核錯体を出発とし、非架橋チオラト基を有する多核錯体の合成を経由する段階的な反応が、多種の金属イオンを取り込んだ様々な分子集合体の構築に極めて有効な手段であることを実証したものであり、博士 (理学) として十分価値あるものと認められる。