The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Aggregation of Sulfur-containing Metal Complexes Controlled by Non-covalent Interactions
Author(s)	吉成, 信人
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58028
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

【46】

氏　　名	吉　成　信　人（よし なり のぶ と）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２３５７６　号
学位授与年月日	平成22年３月23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	Aggregation of Sulfur-containing Metal Complexes Controlled by Non-covalent Interactions （非共有結合性相互作用により制御された含硫金属錯体の集積化）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　今野　　巧 （副査） 教　授　鈴木晋一郎　　教　授　山成　敦明

論　文　内　容　の　要　旨

多核金属錯体を構成単位とする金属超分子構造体の構築は、既存の構造体のサイズや機能を拡張できることから興味が持たれている。しかし、これまでに報告されているこの種の構造体のほとんどは、多核ユニットが反応過程で自発的に形成される“自己集積過程”によって合成されており、多核錯体を出発化合物として用いて合理的に構築する手法は未だ確立されていない。そこで本研究では、硫黄を配位原子として含む金属錯体（含硫錯体）の高い安定性と設計性に着目し、非配位カルボキシル基をもつ含硫多核錯体の合成とこれらを利用した金属超分子構造体の段階的な合成法を検討した。

まず、Λ-$[Co(L\text{-}Hcys)(en)_2]^{2+}$（L-$H_2$cys = L-cysteine）とジブロモキシレン類とのアルキル化反応により、2 個の非配位カルボキシル基をもつ一連のキシリル架橋コバルト(III) 二核錯体、ΛΛ-$[\{Co(en)_2\}_2(L)]^{4+}$（L = *o*-, *m*-, or *p*-L-bis(2-amino-2-carboxyethylthiomethyl)benzene）、を合成した。得られた二核錯体は、相補的な水素結合により金属超分子構造体を形成することがわかった。このとき、*o*-キシリル架橋二核錯体は *anti* 配座をとり、一次元らせん構造を形成したのに対し、*m*-および *p*-キシリル架橋二核錯体は *syn* 配座をとり、環状二量体構造を形成した。また、*m*-キシリル架橋二核錯体に $[HgBr_4]^{2-}$を添加した場合には、二量体構造に加えて、一次元らせん構造も形成された。再現実験を繰り返した結果、これら 2 種類の構造体はランダムかつ排他的に生成することがわかり、２つの異なる超分子構造体における“超分子オートカタリシス現象”が初めて確認された。これらの結果から、金属超分子構造体を構築する際に、配座異性をもつ多核錯体を用いると、配座異性に連動して超分子構造が変化する系や超分子オートカタリシス現象を示す系が構築できることが示された。

次に、$[M(D\text{-}pen)_2]^{2-}$（D-H_2pen = D-penicillamine; M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}）と M'Cl （M' = Cu^{I}, Ag^{I}）との硫黄架橋反応により、12 個の非配位カルボキシル基をもつ 6 種の硫黄架橋 14 核クラスター、$[M_6M'_8(D\text{-}pen)_{12}Cl]^{5-}$、を合成した。それぞれの 14 核クラスターは、$La^{3+}$イオンとの配位結合によって金属超分子構造体を形成することがわかった。このとき、銅イオンを持つクラスターは二次元平面構造を形成するのに対し、銀イオンを持つクラスターは右巻き 4 回らせん構造を形成した。さらに、誘電特性を調べた結果、極性結晶である二次元平面状構造体は、高温―低周波領域において誘電応答を示すのに対し、非極性結晶であるらせん鎖状構造体は、誘電応答を示さないことも明らかとなった。これにより、14 核クラスターが“クラスター配位子”として機能し、金属イオンとの段階的反応によって金属超分子構造体が形成可能であることが示された。また、クラスターのコア金属（Cu^{I} vs. Ag^{I}）の違いにより 14 核クラスターの次元配列が大きく変化し、誘電特性にも影響を与えるという興味深い知見も得られた。

以上本研究では、複数の非配位カルボキシル基を持つ安定な含硫多核錯体を合成し、水素結合および配位結合を利用することにより、これらの多核錯体を金属超分子構造体へと段階的に集積化することに成功した。これにより、多核錯体ユニットをベースとする金属超分子構造体の合理構築および構造と物性制御のための方法論が示された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、チオラト単核錯体を構成単位とする含硫多核錯体の合成、水素結合や金属イオンを介した含硫多核錯体の自己集積化と金属超分子構造体の構築、ならびに合成した各種金属化合物の構造と諸性質についてまとめたものである。本研究により、非配位カルボキシル基を付帯させた含硫多核錯体が金属超分子構築に有用なビルディングブロックあるいはクラスター型の連結配位子として機能することが示されるとともに、単核錯体を出発とした段階的かつ合理的な金属超分子構造体の構築、ならびにそれらの構造と機能の制御に関する重要な知見が得られた。これらの成果は、錯体合成化学および錯体構造化学の今後の進展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。