Osaka University Knowledge Archive

Title	Development of Functional MultinuclearGold (I) Complexes with Bis (diphenylphosphine) Ligands
Author(s)	井川, 高輔
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61477
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

様式３

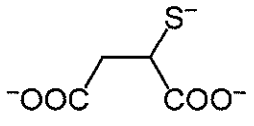
論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　井川　高輔　）	
論文題名	Development of Functional Multinuclear Gold(I) Complexes with Bis(diphenylphosphine) Ligands （ビスジフェニルホスフィン配位子をもつ機能性金(I)多核錯体の開発）

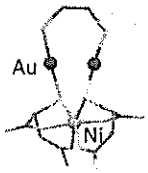
論文内容の要旨

金(I)−ホスフィン錯体は、発光材料、触媒、抗がん剤などへの応用が期待されることから、近年盛んに研究が行われている。金(I)イオンは、閉殻のd^{10}電子構造をもつため、様々な配位構造（2配位直線、3配位平面/T字、4配位四面体）をとることが可能である。そのため、配位構造やホスフィン配位子の異なる様々な金(I)−ホスフィン錯体が、これまで多数合成されている。代表的なジホスフィン配位子であるα,ω-bis(diphenylphosphino)alkane（$Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ = Ph_2P^PPh_2）をもつ金(I)錯体については、(i) 二配位のAu^Iイオンを含む鎖状二核錯体（$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)]^{2+}$）と (ii) 環状二核錯体（$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)_2]^{2+}$）、(iii) 三配位のAu^Iイオンを含むかご状二核錯体（$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)_3]^{2+}$）、および (iv) 四配位のAu^Iイオンを含む単核錯体（$[Au(Ph_2P$^$PPh_2)_2]^{+}$）の4種類が報告されている。鎖状構造をもつ$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)]^{2+}$は、Au^Iの末端に2つのルイス塩基（X）が連結可能であり、他のルイス塩基を連結するビルディングユニットとして機能することが示されている。一方、環状構造をもつ$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)_2]^{2+}$および単核の$[Au(Ph_2P$^$PPh_2)_2]^{+}$については、発光特性に関する研究が盛んに行われている。しかし、かご状の$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)_3]^{2+}$については、その正確な分子構造や発光特性については明らかにされていない。そこで、本研究では、金(I)−ジホスフィン錯体における新たな機能の開拓を目的として、金(I)−ジホスフィン系で知られている4種類の錯体の中から、鎖状の$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)]^{2+}$とかご状の$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)_3]^{2+}$を選択し、それらの合成、構造決定、物性、および機能性に関する検討を行った。

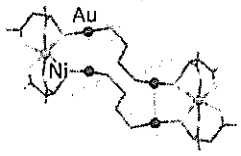
第一章の緒言に続いて、第二章では、疎水性の$[Au_2(dppe)]^{2+}$ユニット（dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane）を用いることによるチオリンゴ酸錯体の結晶性の向上を図った。まず、末端にチオリンゴ酸をもつ鎖状の金(I)錯体配位子（$[Au_2(dppe)(msa)_2]^{4-}$, msa = thiomalic acid）を合成した後、Ni^{II}イオンとの反応を行った。その結果、対カチオンやpHを変えることにより、核数の異なる3種類の金(I)−ニッケル(II)多核錯体（$Au^I_2Ni^{II}$三核錯体である$[Ni\{Au_2(dppe)(msa)_2\}]^{2-}$（**[2]**$^{2-}$）、$Au^I_4Ni^{II}_2$六核錯体である$[Ni_2\{Au_2(dppe)(msa)_2\}_2]^{4-}$（**[3]**$^{4-}$）、および$Au^I_4Ni^{II}_3$七核錯体である$[Ni_3\{Au_2(dppe)(Hmsa)_2\}\{Au_2(dppe)(msa)_2\}(MeOH)_3]$（**[4]**））の結晶化に成功し、それらの構造を単結晶X線解析により決定した。これらは、単結晶X線解析により初めて構造が決定された第一遷移金属イオンを含むチオリンゴ酸錯体であり、特に、**[2]**$^{2-}$と **[3]**$^{4-}$は、チオリンゴ酸が三座配位子として機能できることを示した初めての例である。以上より、疎水性の$[Au_2(Ph_2P$^$PPh_2)]^{2+}$が、チオリンゴ酸錯体の結晶化に極めて有用であることを実証するとともに、外的因子（対カチオンやpH）に応じて柔軟に構造変換可能な配位システムの構築に利用可能であること示した。



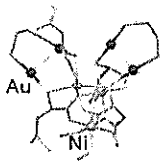
チオリンゴ酸イオン
(msa^{3-})



[2]$^{2-}$



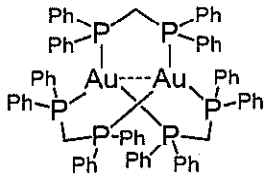
[3]$^{4-}$



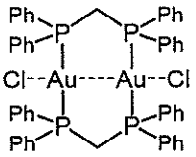
[4]

第三章では、かご状の$[Au_2(dppm)_3]^{2+}$（dppm = 1,1-bis(diphenylphosphino)methane）の分子構造を決定するとともに、その発光特性について調査した。この錯体は、塩化物塩である$[Au_2(dppm)_3]Cl_2$（**[5]**Cl_2）として結晶化に成功し、その単結晶X線解析により、かご状の金(I)二核構造であると決定した。**[5]**Cl_2は、固体状態で金(I)−金(I)相互作用に由来する非常に強い緑色発光（量子収率 $\Phi > 0.95$）を示し、類似の環状錯体（$[Au_2(dppm)_2Cl_2]$, $\Phi = 69$ %）よりも発光量子収率が高いことが分かった。これは、剛直なかご状構造のために、熱失活が抑制されるためであると考えた。同時に、トリフレートイオンを対アニオンとしてもつかご状錯体（**[5]**$(OTf)_2$）を合成単離し、固体状態での発光特性を調査した。その結果、**[5]**$(OTf)_2$の発光色（黄緑）は**[5]**Cl_2（緑）とは異なり、その違いが分子内の金(I)イオン間距離のわずかな違

いによって生じることを明らかにした。さらに、[5]Cl_2では、加熱によって発光色変化を伴う2段階の結–非晶質–結晶変換が起こることを見出した。この発光色変化は、各種分析から、結晶水の脱水、およびdppm配位子の部分的な脱離に伴う構造変化に起因することが分かった。この構造変化は可逆であり、加熱後のサンプルをすりつぶした後、水を加えると元の緑色発光に戻った。以上より、かご状の$[Au_2(dppm)_3]^{2+}$が極めて強い発光性化合物であり、対アニオンや加熱によって発光色の変化が可能なクロミック特性を有していることを明らかにした。



$[5]^{2+}$



$[Au_2(dppm)_2Cl_2]$

以上、本研究では、鎖状の$[Au_2(Ph_2P^{\wedge}PPh_2)]^{2+}$が結晶性を向上させる連結ユニットとして機能すること、ならびに、かご状の$[Au_2(Ph_2P^{\wedge}PPh_2)_3]^{2+}$がクロミック特性を有する強発光化合物であることを明らかにした。$[Au_2(dppe)]^{2+}$と$[Au_2(dppm)_3]^{2+}$は、20年以上前から知られている化合物であり、今後も、既知の金(I)–ホスフィン化合物群を基盤として、反応条件や対イオンなどの変更により、様々な高機能性金(I)錯体の開発が期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　井川　高輔　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
主 査	教授	今野　巧
副 査	教授	石川　直人
副 査	教授	吉村　崇

論文審査の結果の要旨

本論文は、金(I)-ジホスフィン錯体における新たな構造と機能の開拓を目的として、ビスジフェニルホスフィンで連結された鎖状の金(I)二核錯体配位子およびかご状の金(I)三核錯体の合成と構造決定、ならびにそれらの物性と機能性についてまとめたものである。末端にチオリンゴ酸をもつ鎖状の金(I)錯体配位子系においては、ニッケル(II)イオンとの反応から、ジフェニルホスフィンをもつ金(I)二核ユニットがチオリンゴ酸錯体の結晶化に極めて有用であることを示すとともに、外的因子（対カチオンや pH）に応じて柔軟に構造変換可能な配位システムが構築できること見出している。一方、かご状の金(I)三核錯体系においては、この種の錯体が固体状態で金(I)-金(I)相互作用に由来する極めて強い発光（量子収率 $\Phi > 0.95$）を示すこと、対アニオンの交換や加熱によって発光色が変化するクロミック特性を有していることなどを見出している。これにより、ジフェニルホスフィンをもつ金(I)二核ユニットが錯体の結晶性を向上させる連結ユニットとして機能すること、および、かご状の金(I) 三核錯体がクロミック特性を有する強発光化合物であることを初めて明らかにした。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。