The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Coordination Behavior of Penicillaminato Digold (I) Metalloligands with Sterically Constrained Diphosphines
Author(s)	板井, 拓真
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61501
rights	Copyright © 2017 The Chemical Society of Japan. All Rights Reserved.
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　板井　拓真　）	
論文題名	Coordination Behavior of Penicillaminato Digold(I) Metalloligands with Sterically Constrained Diphosphines (立体制約をもつジホスフィンで架橋されたペニシラミナト金(I)二核錯体配位子の配位挙動)

論文内容の要旨

超分子化学は、非共有結合性の分子間相互作用によって形成される様々な集積化合物を研究対象としており、それら集積化合物の特異な構造や性質に興味がもたれている。この種の化合物の合理的な構築には、集積させる分子ユニットの設計が重要であり、構造の微調整が容易な金属錯体が広く用いられている。その有用な合成法として、相互作用部位をもつ配位子の組み合わせが可能な錯体配位子法がある。錯体配位子法では、配位子の変更が容易であり、それぞれの配位子がもたらす構造と性質への影響の検討が可能になる。複数の配位子をもつ錯体配位子の設計においては、金属間の架橋部位と金属末端部位に異なる配位子を結合させるのが有効である。この手法においては、第一段階として、金属と架橋配位子を反応させて末端に置換活性部位をもつ金属錯体をつくり、続いて、配位可能な部位をもつ末端配位子を導入する。このような錯体配位子においては、架橋配位子がその骨格構造を決定し、末端配位子が配位能を決定するため、多核金属錯体の合理的な設計と構築が可能となる。錯体配位子法の適応例は、これまで数多く報告されているにもかかわらず、このような設計の錯体配位子を使用した例は、極めて限られている。

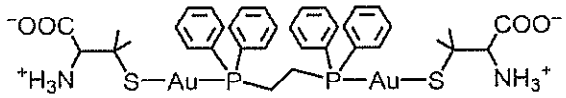
最近、当研究室では、C2エチレン鎖をもつジホスフィン配位子（dppe）を架橋配位子とし、D-ペニシラミン配位子（D-H_2pen）を末端配位子としてもつ金(I)二核の錯体配位子（dppe架橋型錯体配位子）が合成され、この配位子とCo^{III}イオンの反応が調査された。この反応では、カチオン性の$Au^{I}_4Co^{III}_2$六核錯体が形成され、さらに無機アニオンとの結晶化により、錯体カチオンと無機アニオンが分かれて集積した超分子構造体が構築される。一方、この錯体配位子とNi^{II}との反応では、類似の構造をもつ無電荷の$Au^{I}_4Ni^{II}_2$六核錯体は形成されるものの、そのような超分子構造は形成されない。また、架橋炭素鎖の長いジホスフィンを架橋配位子として用いた研究や三座架橋型のトリホスフィンを架橋配位子として用いた研究なども行われているが、特徴的な超分子構造の形成は認められていない。これは、架橋ホスフィン部位があまりに柔軟であるため、dppeと同様の配座が取れないことに起因すると考えられる。このため、dppe系で見出された超分子構造形成を理解するためには、dppeと同じC2炭素鎖をもちつつ、dppeよりも立体制約が大きいジホスフィンを架橋配位子として導入した錯体配位子系の研究が必要である。そこで、本研究では、ビニレン基でリン原子間が連結されたより剛直なジホスフィン、および嵩高いシクロヘキシル基をリン上にもつジホスフィンを架橋配位子としてもつ金(I)二核錯体配位子を新たに合成し、それらの八面体性金属イオン（$Co^{II/III}$, Ni^{II}）に対する反応性を調査した。得られた錯体の構造と性質については、架橋ジホスフィン配位子のみならず、反応金属の種類やキラリティの観点からも考察を行った。

まず、ビニレン基型錯体配位子とCo^{II}イオンとの反応について調査した。ホモキラル（DD）な錯体配位子との反応においては、dppe系と同様、カチオン性の$Au^{I}_4Co^{III}_2$六核錯体ならびに無機アニオンとの結晶化による超分子構造体の形成が認められた。しかし、超分子構造体における空孔環境はわずかに違っており、結晶中でのアニオン集積体の配向性に違いが見られた。一方、ヘテロキラル（DL）な錯体配位子との反応においては、これまで得られていないCo^{II}を含む$Au^{I}_4Co^{II}_2$六核錯体が単離された。これは、ビニレン基架橋型錯体の溶解性の低さによるものと考えられる。

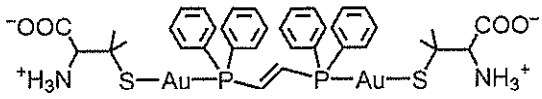
次に、ビニレン基型錯体配位子とNi^{II}イオンとの反応について調査した。ホモキラル（DD）な錯体配位子と酢酸ニッケル(II)との反応では、これまでとは異なり、鎖状ポリマー錯体が結晶化した。これは錯体配位子の剛直性が増した結果であると考えられる。一方、過塩素酸ニッケル(II)との反応では、dppe系と同様、無電荷の$Au^{I}_4Ni^{II}_2$六核錯体が形成された。しかし、その結晶構造はdppe系とは大いに異なり、過塩素酸アニオンとオキソニウムカチオンを取り込んだカチオン—アニオン分離集積構造であることが判明した。また、この結晶は、単結晶-単結晶変換過程による可逆なアンモニア分子の吸脱着挙動を示すことも見出された。

最後に、シクロヘキシル基型錯体配位子とCo^{II}および Ni^{II}イオンとの反応を検討した。この系においては、ヘテロキラル（DL）な錯体配位子とコバルト(II)イオンとの反応から、ヘテロキラルなカチオン性の$Au^{I}_{2}Co^{III}$三核錯体が形成された。ヘテロキラルな錯体配位子が二分子配位することによってコバルト中心にキラリティー（Δ, Λ）が生じるが、結晶中には、両方のエナンチオマーが含まれ、ラセミ化合物として結晶化していた。一方、ニッケル(II)イオンとの反応では、類似のヘテロキラル構造をもつ無電荷の$Au^{I}_{2}Ni^{II}$三核錯体が形成されたが、結晶化によりそれぞれのエナンチオマーが別々に集積化するという自然分晶挙動がみられた。これは、ヘテロキラル分子から光学活性結晶が得られるという極めて珍しい現象である。

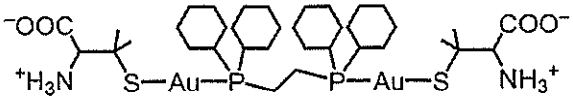
以上、本研究では、ビニレン基型の錯体配位子とCo^{II}との反応において、空孔環境の微小な変化に基づくアニオンクラスターの構造制御、および結晶性の向上によるCo^{II}化学種の単離に成功した。また、Ni^{II}との反応においては、dppe系とは異なる鎖状構造の形成、無機酸を取り込んだ超分子構造体の形成、ならびに単結晶性を保ったままの可逆なアンモニア分子取り込み挙動を見出した。一方、シクロヘキシル基をもつヘテロキラルな錯体配位子系においては、六核錯体ではなく三核錯体が形成されることを、さらに、Ni^{II}との反応からは、自然分晶を経て光学活性結晶が単離されることを見出した。これらの結果から、カチオン- アニオン分離集積型の超分子構造体の形成におけるリン上置換基の重要性を明らかにするとともに、錯体の電荷により分子集積化挙動の制御が可能であることが示された。今後、この種の錯体配位子系において、架橋配位子上の置換基のさらなる変更によって、新たな集合構造の形成や特異な物性の発現が期待される。



dppe架橋型錯体配位子



ビニレン基型錯体配位子



シクロヘキシル基型錯体配位子

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　板井　拓真　）		
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	舩橋　靖博

論文審査の結果の要旨

本論文は、配位可能な部位として含硫アミノ酸を、錯体配位子の機能を調節する部位としてジホスフィン類を導入した金(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。ビニレン基を導入した錯体配位子系においては、Co^{II} との反応から、空孔環境の微小な変化に基づくアニオンクラスターの構造制御、ならびに、結晶性の向上による Co^{II} 化学種の単離に成功している。また、Ni^{II} との反応から、これまでの類似の錯体配位子系とは異なる鎖状構造の形成、無機酸を取り込んだ超分子構造体の形成、ならびに単結晶性を保ったままの可逆なアンモニア分子取り込み挙動を見出している。一方、シクロヘキシル基を導入した錯体配位子系においては、ヘテロキラルな錯体配位子を用いて Co^{II} と反応させると、六核錯体ではなく三核錯体が形成されることを、さらに、Ni^{II} との反応からは、自然分晶を経て光学活性結晶が単離されることを見出している。これにより、金属超分子構造体の形成におけるリン上置換基の重要性を明らかにするとともに、錯体の電荷により分子集積化挙動の制御が可能であることが示した。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。