

Title	Coordination Behavior of Octahedral Thiolato Complexes with Six-membered N,S-chelate Rings
Author(s)	河野, 雅博
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72653
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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 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

論文内容の要旨

氏 名 (河 野 雅 博)

論文題名

Coordination Behavior of Octahedral Thiolato Complexes with Six-membered N,S-chelate Rings
(六員N,S-キレート環をもつ八面体型チオラト錯体の配位挙動)

論文内容の要旨

本研究では、六員N,S-キレート環を持つ*fac*-[Rh(*apt*)₃] (*apt* = 3-aminopropanethiolate) の10族元素 (Ni, Pd) および11族元素 (Cu, Ag, Au) への配位挙動を系統的に調査した。得られた結果を五員N,S-キレート環をもつ*fac*-[Rh(*aet*)₃] (*aet* = 2-aminoethanethiolate) の10族および11族元素への配位挙動と比較することにより、八面体型錯体配位子のキレート員環数が多核錯体の構造や性質に与える影響を考察した。さらに、新規の六員N,S-キレート環をもつ錯体配位子として、D-ホモシステイン (D-hcys) を用いた八面体型錯体配位子の合成、構造決定、およびその錯体配位子のPd^{II}イオンに対する配位挙動についても検討した。

第二章では、*fac*-[Rh(*apt*)₃] の11族元素に対する配位挙動を調べた。Cu^{II}イオンとの反応では、*fac*-[Rh(*apt*)₃] は一部のCu^{II}イオンをCu^Iイオンに還元し、キレート架橋配位様式でCu^IとCu^{II}イオンに配位することでCu^ICu^{II}Rh₂四核錯体 ([Cu^ICu^{II}{Rh(*apt*)₃}₂]³⁺ ([1]³⁺)) を形成した。*fac*-[Rh(*aet*)₃] の場合は直ちにCu^{II}イオンを還元してκ³-架橋配位でCu^I₄Rh₄八核錯体を形成し、異なる反応挙動がみられた。また、Cu^I, Ag^IおよびAu^Iイオンとの反応では、κ³-架橋配位様式を持つM^I₃Rh₂五核錯体 [M^I₃{Rh(*apt*)₃}₂]³⁺ (M = Cu ([2]³⁺), Ag ([3]³⁺), Au ([4]³⁺)) を形成した。*fac*-[Rh(*aet*)₃] も同様のM^I₃Rh₂五核錯体を形成し、構造に大きな違いはみられなかった。しかし、Cu^I₃Rh₂五核錯体に関しては、空気中で安定な*aet*錯体とは異なり、[2]³⁺は容易に空気酸化されて[1]³⁺へと変換することが分かった。また、Ag^I₃Rh₂五核錯体に関しては、錯体配位子との反応で容易に構造変換する*aet*錯体とは異なり、[3]³⁺は構造変換を示さなかった。以上、本章では、架橋配位様式を好む*fac*-[Rh(*aet*)₃]とは異なり、*fac*-[Rh(*apt*)₃]はキレート配位を優先して構造を形成し、銅錯体では平面四角形のCu^{II}イオンを安定化することを示した。また、*apt*を持つAg^I₃Rh₂五核錯体が構造変換を示さなかった原因として、*apt*錯体は硫黄原子の孤立電子対間の距離が近く、強い親金属相互作用を誘発することと、配位子が高高くなることにより{M^I₃}コアが保護されるためであると考えた。

第三章では、*fac*-[Rh(*apt*)₃] の10族元素に対する配位挙動を調べた。Ni^{II}イオンとの反応では、*fac*-[Rh(*apt*)₃]はκ³-キレート配位様式でNi^{II}Rh₂三核錯体 ([Ni{Rh(*apt*)₃}₂]²⁺ ([5]²⁺)) を形成した。これは、*fac*-[Rh(*aet*)₃]を用いた際に得られる[Ni{Rh(*aet*)₃}₂]²⁺と類似構造であった。しかし、酸化還元挙動は大きく異なり、*aet*錯体は酸化すると分解するが[5]²⁺は可逆に二段階酸化できることが分かった。また、*fac*-[Rh(*apt*)₃]とPd^{II}イオンとの反応では、反応比によって異なる錯体を形成した。等量のPd^{II}イオンを用いると、*fac*-[Rh(*apt*)₃]はキレート架橋および二重キレート架橋配位様式でPd^{II}₃Rh₃六核錯体 ([Pd^{II}₃Cl₂{Rh(*apt*)₃}₃]⁴⁺ ([6]⁴⁺)) を形成し、半当量のPd^{II}イオンを用いた場合、κ²-キレート配位様式でPd^{II}Rh₂三核錯体 ([Pd^{II}{Rh(*apt*)₃}]²⁺ ([7]²⁺)) を形成した。一方で*fac*-[Rh(*aet*)₃]は、Pd^{II}イオンとの比によらず、キレート架橋および架橋配位をもつPd^{II}₂Rh^{III}₃五核錯体を形成する。これら[6]⁴⁺と[7]²⁺は、Pd^{II}イオンと錯体配位子の反応比を変えることにより相互に変換可能であった。また、[7]²⁺はPd^{IV}Rh₂錯体[7]⁴⁺に酸化できることが分かった。さらに、[7]²⁺はAg^Iイオンを反応させることにより、Ag^IPd^{II}Rh₂四核錯体 ([Ag^IPd^{II}{Rh(*apt*)₃}]³⁺ ([8]³⁺)) を生成した。以上、本章では、柔軟な六員キレート環を持つ*fac*-[Rh(*apt*)₃]はNiおよびPdイオンとの反応において、異なる酸化状態を可逆に変換できる多核錯体を形成することが分かった。さらにPd^{II}イオンとの反応で得られた錯体は、高い構造柔軟性を示すことが分かった。

第四章では、N,S-六員キレート環をもつCo^{III} D-hcys錯体配位子の合成、構造決定、およびそのPd^{II}イオンへの配位挙動を調べた。D-hcysとCo^{II}イオンとの反応では、空気酸化によりN,O,S-ビスキレート型のCo^{III}錯体 (*trans*(N)-[Co(D-hcys-N,O,S)₂]⁻ ([9]⁻)) を選択的に形成することが分かった。これは、N,S-トリスキレート型の*fac*-[Co(L-cys-N,S)₃]³⁻を選択的に生成するL-システイン (L-cys) とは異なる配位挙動であった。また、[9]⁻は錯体配位子として働き、Pd^{II}イオンに対してキレート配位してPd^{II}Co^{III}₂三核錯体 ([Pd{Co(D-hcys-N,O,S)₂}₂] ([10])) を形成することが分かった。以上、本章では、ホモシステインはシステインとは異なる配位様式をもつ八面体型錯体を形成することを明らかにし、員環数の変更によって錯体配位子の構造を制御できることを示した。

以上、本研究では、架橋配位様式を好む*fac*-[Rh(*aet*)₃]に対し、*fac*-[Rh(*apt*)₃]はキレート配位を好むことを明らかにした。したがって、*fac*-[Rh(*aet*)₃]はより多核数の錯体合成に有利で、*fac*-[Rh(*apt*)₃]は少核数の錯体合成に有利であると考

えた。また、*fac*-[Rh(*apt*)₃]は10族元素 (Ni, Pd) との反応から可逆に酸化還元可能な多核錯体を形成する一方で、*fac*-[Rh(*aet*)₃]では安定に、多段階の酸化還元を示す多核錯体は形成しない。したがって、キレート員環数の変更によって多核錯体の酸化還元挙動を制御できることが分かった。さらに、D-*heys*はN,O,S-ビスキレート型の錯体配位子を選択的に形成し、N,S-トリスキレート型の錯体配位子を選択的に形成するL-*cys*とは異なる配位挙動を示すことを明らかにした。これにより、アミノ酸をもつ八面体型錯体配位子においては、キレート員環数の変更によって錯体配位子の構造を制御できることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (河 野 雅 博)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	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、六員環キレート配位子をもつ八面体型チオラト錯体の遷移金属イオンに対する配位挙動、および配位によって形成される多核金属錯体の構造と性質について、対応する五員環キレート配位子をもつチオラト錯体のものと比較検討し、とりまとめたものである。八面体型チオラト錯体の N, S-二座キレート配位子の員数を五員環から六員環へ拡大すると、反応金属イオンに対するキレート配位が有利となり、小核数の多核錯体が構築されやすくなることを明らかにしている。また、10 族金属イオンに対しては、複数の酸化数状態を安定化するようになり、それらの酸化数状態の金属錯体の構造を単結晶 X 線解析により決定することにも成功している。さらに、六員キレート環を有するホモシステインから成る八面体型チオラト錯体の合成にも初めて成功しており、その立体構造が対応する五員キレート環を有する含硫アミノ酸錯体と大きく異なること、さらにはホモシステイン錯体の金属イオンに対する配位挙動を明らかにしている。これにより、チオラト錯体のキレート員環数を調整することにより、金属イオンとの反応により得られる多核錯体の構造制御、さらには酸化還元挙動をも制御可能であることを初めて示した。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。