OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis and Reactivities of Anionic M4M'4 Octanuclear Complexes (M = AgI, CuI; M' = CoIII, RhIII, IrIII) with L-Cysteinate
Author(s)	福田, 陽祐
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82021
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、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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（福田　陽祐）	
論文題名	Synthesis and Reactivities of Anionic $M_4M'_4$ Octanuclear Complexes ($M = Ag^I, Cu^I$; $M' = Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}$) with L-Cysteinate (L-システインをもつアニオン性$M_4M'_4$八核錯体（$M = Ag^I, Cu^I$; $M' = Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}$）の合成と反応性)

論文内容の要旨

四面体状に金属が配列した四核$\{M_4\}^{n+}$クラスターは、最も小さなサイズをもつ金属クラスターの一種であり、発光・触媒・配位子置換反応などを示すことが報告されている。これまで合成されている四核$\{M_4\}^{n+}$クラスターは、例外なく、金属-金属結合あるいは架橋原子をもつ剛直な構造であり、イオン包接などへの応用は困難であった。本研究では、3つのL-システイン（L-H_2cys）をもつ錯体配位子、Δ_{LLL}-*fac*(S)-$[M'(L\text{-}cys)_3]^{3-}$（$M' = Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}$）、を用いて、$d^{10}$-$d^{10}$相互作用で保持された非架橋型四面体型$\{Ag^I_4\}^{4+}$および$\{Cu^I_4\}^{4+}$クラスターを合成し、その性質を明らかにすることを目的とした。

第2章では、$\{Ag_4\}^{4+}$クラスターを含む$Ag^I_4Rh^{III}_4$八核錯体を合成し、これらの反応性を調査した。Δ_{LLL}-$[Rh(L\text{-}cys)_3]^{3-}$と$Ag^I$イオンを水中でモル比1:1で反応させたところ、500 nm付近に強い吸収帯をもつ$Ag^I_4Rh^{III}_4$八核錯体（$[Ag_4\{Rh(L\text{-}cys)_3\}_4]^{8-}$; **[1]**$^{8-}$）が得られた。単結晶X線解析により、この錯体は、4つのRh^{III}錯体配位子に囲まれた$\{Ag^I_4\}^{4+}$クラスターを有する構造であることを明らかにした。$[Rh(aet)_3]$を用いた同様の反応では、$\{Ag^I_4\}^{4+}$クラスターを含まない$Ag^I_5Rh^{III}_4$九核錯体が得られたことから、ホモキラルな錯体配位子を用いることが四面体型銀クラスターの形成に重要であると考えた。続いて、錯体**[1]**$^{8-}$に$NaBH_4$を反応させたところ、500 nm付近の吸収帯が消失し、異なる$Ag^I_4Rh^{III}_4$錯体（**[2]**$^{9-}$）が得られた。^{1}H NMRスペクトル測定の結果、ヒドリドイオン由来のシグナルが五重-五重線として観測された。このことから、錯体**[2]**$^{9-}$は、$\{Ag^I_4\}^{4+}$四面体コアの中心に１つのヒドリドイオンが包接されたヒドリド錯体$[Ag_4H\{Rh(L\text{-}cys)_3\}_4]^{9-}$であると同定した。通常、ヒドリド錯体は、水中の水素イオンとの反応により容易に分解するが、錯体**[2]**$^{9-}$は、水溶液中での高い安定性を示した。DFT計算の結果、錯体**[1]**$^{8-}$のLUMOには、$\{Ag^I_4\}^{4+}$クラスターに由来する超原子S軌道が形成されおり、この軌道の存在が、錯体**[1]**$^{8-}$の特徴的な吸収帯とヒドリド錯体**[2]**$^{9-}$の安定化の原因であることが示された。

第3章では、$\{Cu_4\}^{4+}$クラスターを含む$Cu^I_4Rh^{III}_4$八核錯体を合成し、これらの反応性を調査した。嫌気下において、Δ_{LLL}-$[Rh(L\text{-}cys)_3]^{3-}$と$Cu^I$イオンをモル比1:1で反応させると、$Cu^I_4Rh^{III}_4$八核錯体（$[Cu_4\{Rh(L\text{-}cys)_3\}_4]^{8-}$; **[3]**$^{8-}$）が得られた。この錯体は、錯体**[1]**$^{8-}$と等構造であり、$\{Cu^I_4\}^{4+}$クラスターが中心に存在していることが単結晶X線構造解析から明らかとなった。錯体**[3]**$^{8-}$と$NaBH_4$の反応では、同様のヒドリドイオン挿入反応が起こり、ヒドリド$Cu^I_4Rh^{III}_4$錯体（$[Cu_4H\{Rh(L\text{-}cys)_3\}_4]^{9-}$; **[4]**$^{9-}$）が得られた。$\{Ag^I_4\}^{4+}$クラスターを含む**[1]**$^{8-}$と$\{Cu^I_4\}^{4+}$クラスターを含む**[3]**$^{8-}$の酸素やスルフィドイオンに対する反応性には、大きな違いが見られた。錯体**3**を含む水溶液を空気に暴露すると、混合原子価のオキソ$Cu^I_2Cu^{II}_2Rh^{III}_4$錯体（$[Cu_4O\{Rh(L\text{-}cys)_3\}_4]^{8-}$; **[5]**$^{8-}$）が形成された。中心の酸化物イオンは、水分子由来であると推定した。この錯体は、近赤外領域に混合原子価状態に由来する吸収帯を示し、また、強い反強磁性相互作用が観測された。さらに、**[3]**$^{8-}$に硫化物イオンを反応させたところ、スルフィド$Cu^I_6Rh^{III}_4$錯体（$[Cu_6S\{Rh(L\text{-}cys)_3\}_4]^{8-}$; **[6]**$^{8-}$）へと変化した。この反応において、コアに含まれる銅イオンが増加し、八面体型の$\{Cu^I_6S\}^{4+}$コアが形成されていた。これは、銅-銅間の距離を適切に保つため、スルフィドイオン周りの結合角が調整されるように２つの銅イオンがコア中に追加されたと考えた。

第4章では、錯体配位子の中心金属の影響を調べるため、Ir^{III}およびCo^{III}錯体配位子を用いて、Ag^{I}イオンとの反応を行った。Δ_{LLL}-[M'(L-cys)$_3$]$^{3-}$（M' = Ir^{III}, Co^{III}）とAg^{I}をモル比1:1で反応させると、錯体[**1**]$^{8-}$と同形の$Ag^{I}_4M'^{III}_4$八核錯体（[Ag_4{Ir(L-cys)$_3$}$_4$]$^{8-}$; [**7**]$^{8-}$、[Ag_4{Co(L-cys)$_3$}$_4$]$^{8-}$; [**8**]$^{8-}$）が得られた。DFT計算により、これらの錯体においても、四面体$\{Ag^{I}_4\}^{4+}$コアのLUMOに超原子S軌道が形成されることを確認した。Ir^{III}錯体[**7**]$^{8-}$の化学反応性は、Rh^{III}錯体[**1**]$^{8-}$とよく似ているが、Co^{III}錯体[**8**]$^{8-}$はわずかな銀イオンの当量比の違いに起因して、錯体配位子の立体配置がΔ体からΛ体へと異性化した。各種分析の結果、異性化した錯体は、錯体**8**のジアステレオマー（Λ_4-[Ag_4{Co(L-cys)$_3$}$_4$]$^{8-}$; [**9**]$^{8-}$）であると決定した。四面体コア上での段階的なCo錯体配位子の脱着が、この異性化反応を促進したものと考えられる。さらに、錯体[**9**]$^{8-}$に銀イオンを添加すると、5核錯体（(Λ_{LLL})$_2$-[Ag^{I}_3{Co(L-cys)$_3$}$_2$]$^{3-}$）に変換された。この錯体は、異性化反応では合成されず、錯体**8**を経由する構造変換反応により初めて単離に成功した。

以上、本研究では、トリスL-システイナト八面体型M'錯体配位子（*fac*-[M'(L-cys)$_3$]$^{3-}$）を用いて、錯体配位子に保護された非架橋型$\{M^{I}_4\}^{4+}$コアを含む一連の親水性$M_4M'_4$クラスターを、水中で合成することに成功した。得られた$\{M^{I}_4\}^{4+}$クラスターは、 (i) 通常は水中で不安定とされる$\{Ag^{I}_4H\}^{3+}$や$\{Cu^{I}_2Cu^{II}_2O\}^{4+}$などの化学種を安定化したほか、 (ii) 核数における動的な変換（5核$M_3M'_2$と8核$M_4M'_4$）や金属と錯体配位子の比により制御されるキラリティ反転などの反応性を示した。これらの発見は、錯体配位子の利用が、四面体型金属クラスターの設計手法として有効であることを示し、金属クラスターの性質理解にさらなる見識を与えるものである。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　福田陽祐　）

	（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	舩橋　靖博

論文審査の結果の要旨

本論文は、錯体配位子で保護された d^{10}-d^{10} 相互作用をもつ非架橋型四面体金属クラスター（$\{Ag^{I}_{4}\}^{4+}$および$\{Cu^{I}_{4}\}^{4+}$）を新規に合成し、それらの構造と性質についてとりまとめたものである。これらのクラスターは、L-システインをもつホモキラルな八面体型チオラト錯体を錯体配位子として用いることにより得られており、ホモキラルなチオラト錯体配位子の金属クラスター形成への重要性を明らかにしている。本研究では、金属クラスターに対する $NaBH_4$ との反応性についても調査しており、クラスター中の金属の還元ではなく、クラスターへのヒドリドイオンの取り込みが起こることを見出している。同時に、ヒドリド包接クラスターを NMR により同定するとともに、その特異な安定性や吸収スペクトル挙動を DFT 計算により解明している。また、銅(I)イオンをもつクラスターについては、ヒドリドイオンの取り込みのみならず、金属酸化を伴った酸化物イオンの取り込み、およびクラスターの核数変化を伴った硫化物イオンの取り込みなど、いくつかの新たな現象を見出している。以上、本研究では、小数核金属クラスターの新規合成を水中で達成するとともに、水中で不安定とされるイオン包接金属クラスターの安定化、ならびに、 イオン包接に伴うクラスター金属の酸化やクラスター核数の変換を達成し、金属クラスターの設計手法と性質理解に重要な見識を与えた。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。