

氏 名 満 身 稔

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第257号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Studies on Hydrogen-Bonded Metal Complexes
Containing Heterocyclic Base Ligands:4(3H)-
Pteridinone and 2-(2'-Pyridyl)-4(3H)-
Pyrimidinone Derivatives

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 渡 辺 芳 人
教 授 北 川 禎 三
教 授 小 林 速 男
助 教 授 山 下 敬 郎
教 授 大 川 尚 士 (九 州 大 学)
教 授 中 筋 一 弘 (大 阪 大 学)

論文内容の要旨

【序論】 有機分子ドナーとアクセプターから構成された水素結合型電荷移動錯体におけるプロトン-電子連動現象の制御は、固体状態での電子特性を多彩にする新しい方法の一つである。原理的に、有機分子ドナーとアクセプター間の電荷移動相互作用は金属原子間の酸化還元特性または配位子間のスタッキング相互作用と関係づけられる。したがって、このプロトン-電子連動現象は有機物から遷移金属錯体へ拡張できると考えられる。以下に遷移金属錯体を用いたプロトン-電子連動システムのモデルの一例を示した。

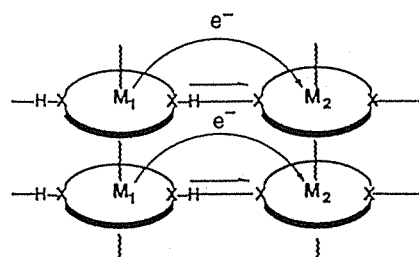
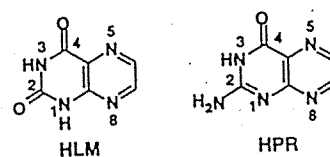


図1 遷移金属錯体を用いたプロトン-電子連動システムのモデル

このモデルは横方向に分子間水素結合、縦方向にスタッキング相互作用を表しており、温度や圧力などによって、プロトンと電子が連動的に相互作用する新規分子システムである。本研究では、このような分子システム構築のための基礎研究として、(1) 水素結合型金属錯体の合成・結晶化と(2) 新規の平面型二核銅(I,I)混合原子価錯体の開発に関する研究を行なった。

第1章：三次元水素結合型金属-プテリジン錯体

【序論】 序論で述べた分子システム開発の基礎研究として、分子間水素結合を有する水素結合型金属錯体の合成と単結晶化を行う必要がある。そこで本研究では、金属イオンへのキレート配位とN-H...O、N-H...N水素結合が可能な



4(3H)-プテリジノン誘導体であるルマジン(HLM)とプテリン(HPR)を配位子として選び、水素結合型金属錯体の合成と結晶化を行なった。X線結晶構造解析により、これらの配位子を用いて合成した[Cu(LM)₂(H₂O)₂](1)、[Cu(PR)₂(H₂O)₂](2)、[Cu(PR)₂(H₂O)₂]-2H₂O(3)、[Zn(PR)₂(H₂O)₂]-2H₂O(4)がプテリジン配位子のスタッキングと水素結合の三次元ネットワークを持つ金属錯体であることを明らかにした。これらの錯体は配位子HLMとHPRを用いた水素結合型金属錯体の最初の例である。

【合成】 配位子HLMとHPRを有する金属錯体は合成されているが、溶解度の問題から水素結合型金属錯体の単結晶化には成功していない。そこで、配位子HLMまたはHPRをNaOHで脱プロトン化した水溶液と金属塩の水溶液をH字管を使用して拡散し、1-4の単結晶を作成することに成功した。

【結果と考察】 X線結晶構造解析の結果、水素結合型金属錯体1-4は以下の特徴をもつことがわかった。一例として、錯体1の分子構造とパッキングの様子をそれぞれ図1、2に示した。

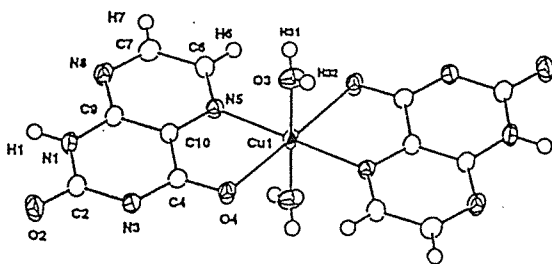


図1 錯体1 の分子構造

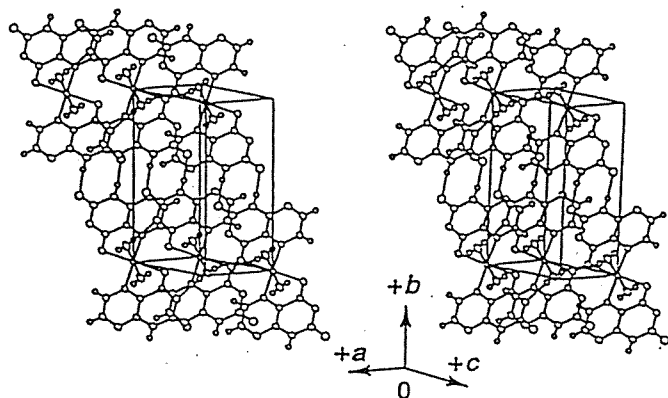


図2 錯体1 のステレオ図

(1) 二つのピテリジン配位子はO4とN5原子で金属原子にキレート配位している。(2) 分子ユニットは配位したピテリジンと水分子の間の水素結合によって二次元的な水素結合シートを形成している。(3) 二次元シート内では、ピテリジン配位子のスタッキング構造が存在する。(4) これらのシートはピテリジン配位子間の水素結合によって、水素結合の三次元ネットワーク構造を形成している。(5) ほとんどすべての水素結合サイトは分子間水素結合に関与している。

さらに、次のような基礎的に重要な知見も得られた。これまでに、水素結合のO-H、N-H伸縮振動数と相当する原子間距離O...O、N...O、N...Nの間の相関図が報告されている。これらの相関図を利用して、X線構造解析で得られた水素結合距離をこれらの相関図にプロットして求めたO-H、N-H伸縮振動数と3600-2600 cm^{-1} 領域のIRスペクトルの振動数の実測値との間には、よい一致があることがわかった。この結果より、結晶構造解析が不可能な金属錯体の場合でも、IRスペクトルのO-H、N-H伸縮振動数から水素結合の原子間距離の推定が可能であると考えられる。

第2章：新規の平面型二核銅 (I,I) 混合原子価錯体

[序論] 1章では、水素結合型金属錯体の合成に成功したが、電荷移動相互作用の導入までは至っておらず、水素結合型金属錯体に分子間電荷移動相互作用を導入することは非常に困難であった。そこで、RobinとDayの分類によるClass IIまたはIIIタイプの混合原子価錯体の分子内電荷移動相互作用に着目した。なぜなら、混合原子価錯体における電子の非局在化—局在化現象が水素結合部位のプロトンに及ぼす影響を期待したからである。さらに、スタッキングによる分子間相互作用を考慮すると平面型構造が適切であることから、金属イオンとして銅イオンを選んだ。この戦略に沿ったプロトン—電子連動システムのモデルを図1に示した。

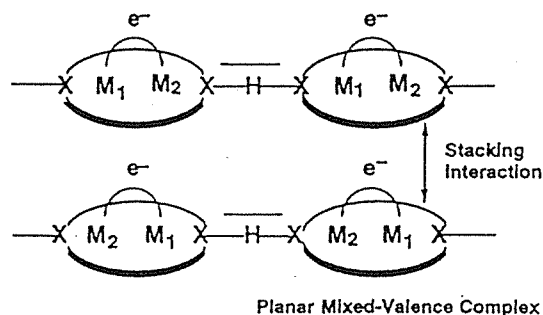


図1 平面型混合原子価錯体を用いたプロトン—電子連動システムのモデル

この研究では、温度あるいは圧力などによってプロトンと分子内電荷移動が連動する分子システム構築の基礎研究として、新規の平面型二核銅 (I, I) 混合原子価錯体の開発に関する研究を行った。

熱的あるいは完全に異なった原子価状態に不対電子が非局在化するためには、二つの銅の環境が等価あるいはほぼ等価でなければならない。これまでにいくつかの二核銅 (I, I) 混合原子価錯体の結晶構造が報告されているが、そのほとんどが非平面性であり、銅の配位環境が等価な平面型二核銅 (I, I) 錯体の例はない。そこで、二つの銅の環境が等価な平面型二核銅 (I, I) 錯体を得る目的で、二核化三座配位子として2-(2'-ピリジル)-4(3*H*)-ピリミジノン誘導体HL1-HL4 (図2) を分子設計し合成した。

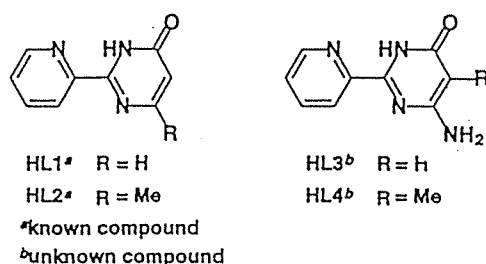


図2 二核化三座配位子HL1-HL4

配位子HL3とHL4には分子間水素結合を考慮してアミノ基を導入した。なお、HL3とHL4は未知物質である。本研究では、これらの配位子HL1-HL4を用いて、以下に示した二核銅錯体1-4を合成した (図3)。

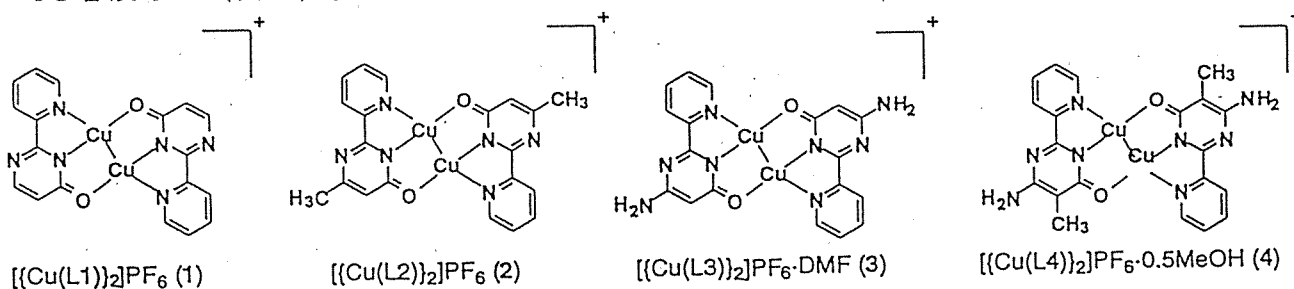


図3 平面型二核銅(II,I)混合原子価錯体1-4

これらの錯体の磁性、電子スペクトルを調べ、さらにESRスペクトル測定からこれらの錯体がClass IIタイプに帰属される二核銅 (I, I) 混合原子価錯体であることを明らかにした。

[合成] アルゴン雰囲気下、二核化配位子HL1-HL4を用いて、Cu(PF₆)₂と[Cu(CH₃CN)₄]PF₆の混合溶液から錯体1-4を合成した。

[結晶構造] 単結晶が得られた錯体1, 3, 4について、X線結晶構造解析を行った。一例として、錯体1のカチオンの構造を図4に示した。錯体1, 3, 4はいずれも二核化配位子のピリミジン環とピリジン環の窒素原子で銅原子に配位しており、ピリミジン部分の酸素原子がもう一つの銅原子を架橋することにより、非常に珍しい二核構造を形成している。錯体1, 3, 4の銅-銅間距離は約2.40Åである。錯体1は銅-銅間に対称心を有しており、二つの銅の配位環境が等価な平面型二核銅 (I, I) 混合原子価錯体の初めての例である。錯体3は対称心を持たないが、二つの銅の配位環境はほぼ等価である。錯体4はダイマー化によって、対称性が崩れた構造である。

錯体1, 3, 4の結晶内での分子配列をそれぞれ図5, 6, 7に示した。錯体1のパッキングの様子は二核錯体とPF₆⁻イオンが*c*軸に沿って交互に並んだ構造である。錯体3は積層したカラム

構造を形成しており、さらに分子面に平行な方向では配位子間で水素結合を形成している。一方、錯体4ではダイマーがa軸に沿ってスタックした構造である。錯体4の水素結合サイトの一部では、非常に弱い配位子間水素結合を形成している。

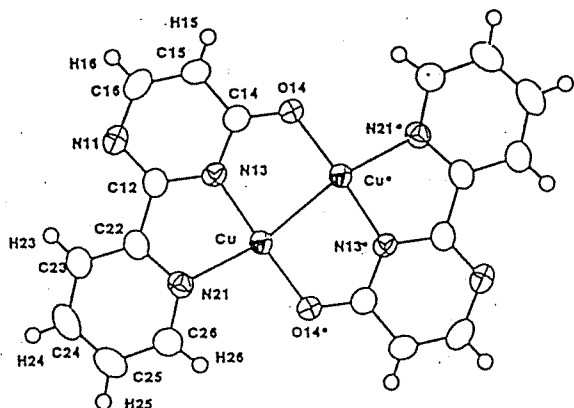


図4 錯体1. カチオンの構造

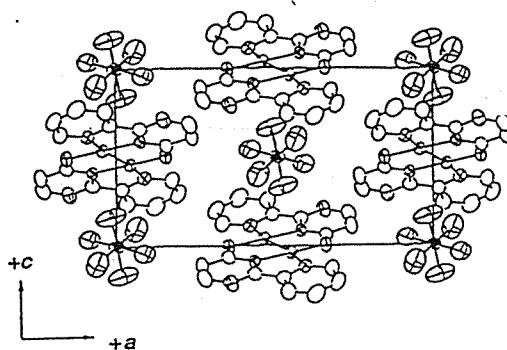


図5 錯体1の結晶内での分子配列

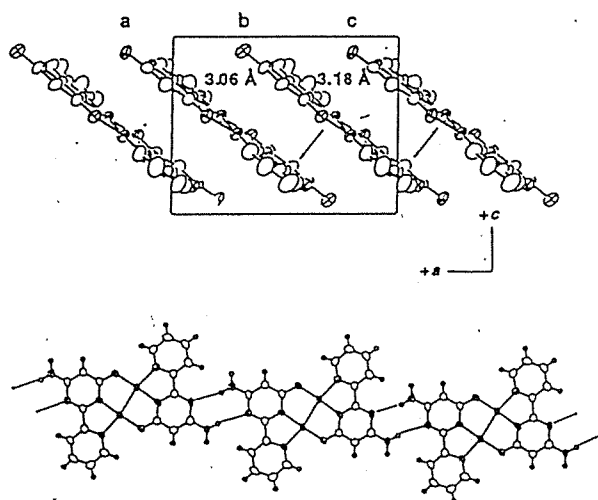


図6 錯体3の結晶内での分子配列

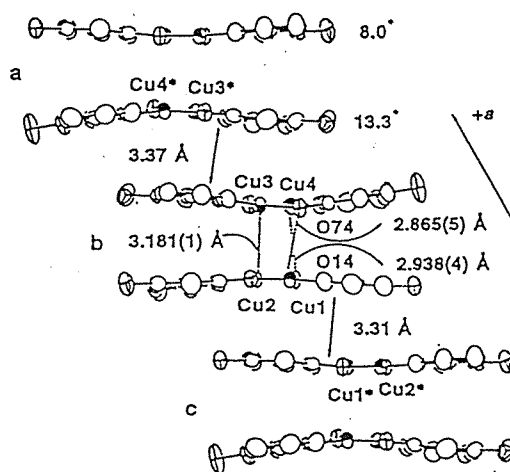


図7 錯体4の結晶内での分子配列

[磁性] 錯体1と3の χT 値は二核銅錯体あたり、 $S=1/2$ の値を示しており、錯体1と3が二核銅 (I, I) 混合原子価錯体であることと一致している。錯体1と3の磁氣的挙動はCurie的であり、そのWeiss定数はそれぞれ -0.21K 、 $+0.11\text{K}$ である。錯体2の磁性は一次元Heisenberg反強磁性体モデルでうまく再現できることから、結晶構造は未知であるが、結晶中で積層構造を形成していることが示唆される。錯体4の磁性はダイマー内でのsinglet-tripletモデルで非常によく説明でき、構造面からの二核錯体のダイマー化と一致している。この反強磁性的相互作用によるエネルギーギャップは 36.9cm^{-1} と見積もられた。錯体2と4の磁氣的挙動も二核銅 (I, I) 錯体であることと一致している。

[電子スペクトル] 錯体1-4の電子スペクトルを固体状態(KBr)とDMF溶液状態で測定した(表1)。

錯体1-4の固体状態での電子スペクトルはいずれも二核銅 (I, I)、ユニット内での電荷移動に起因するとみられる吸収を734-754 nm領域に示した。錯体2の構造は未知であるが、同様な吸収を示すことから、二核銅 (I, I) 構造を有することが示唆される。DMF溶液状態でも錯体1-4は790-854 nm (ϵ_{max} 約 $1200\text{-}2300\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に吸収を示していることから、DMF溶液中でも二核銅 (I, I) 構造が保持されていることが示唆される。

[電子スペクトル] 錯体1-4の電子スペクトルを固体状態(KBr)とDMF溶液状態で測定した (表1)

表1 電子スペクトルデータ

Compound	λ_{\max} / nm in solid state		
	λ_{\max} / nm (ca. ϵ / $M^{-1}cm^{-1}$) in DMF solution		
1	462,	586,	754
	490 (830)		854 (1200)
2	466,	555 sh,	748
	488 (1500)		846 (2300)
3	476,	555 sh,	734
	470 (1100)	544 (660)	798 (1900)
4	466,	560 sh,	738
	468 (1400)	540 (800)	790 (2200)

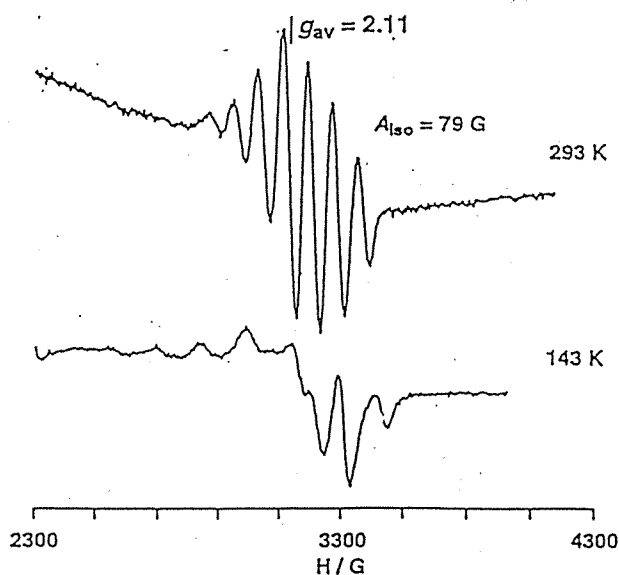


図6 錯体2の塩化メチレン溶液のESRスペクトル

[ESRスペクトル] 合成した錯体のうち、唯一、非配位性である塩化メチレンに可溶性錯体2のESRスペクトルを測定した (図6)。

室温では、7本線の超微細構造が明確に認められ、不対電子が $I=3/2$ である二つの銅原子上に非局在化していることがわかる。143Kでは、4本線(g_{\parallel})の異方性スペクトルを示していることから、不対電子は一方の銅原子に局在化していることがわかる。錯体1-4のDMF溶液中でのESRスペクトルは最も低磁場側のシグナルがブロードとなっているが、7本の超微細構造が認められた。DMF溶液では、明確な7本線の超微細構造を与えないことは、DMFが配位性であり軸方向から銅と相互作用するために、両方の銅原子への不対電子の非局在化の度合いが小さくなっていることが示唆される。これらの結果から、錯体1-4はRobinとDayの分類によるClass IIタイプに帰属されることがわかった。

以上、2章では、新規の平面型二核銅 (I, I) 混合原子価錯体の開発を行ない、錯体1-4が様々な結晶構造と磁性を示すClass IIタイプの二核銅 (I, I) 混合原子価錯体であることを明らかにした。特に、錯体3は固体状態で分子間水素結合とカラム構造を兼ね備えており、プロトン-電子連動システムのモデルとなることが期待される。

審査結果の要旨

有機分子ドナーとアクセプターにより構成された水素結合型電荷移動錯体におけるプロトンと電子の連動した金属錯体間の移動は、固体状態での電子特性の多様化をもたらす新たな方法である。本博士論文では、そうした系の構築を目指し、三次元水素結合型銅-プテリジン誘導体錯体の合成と、結晶化を行っている。得られた結晶のX線による構造解析により、プテリジン配位子間でのスタッキングと水素結合の三次元ネットワークが構築されていることが明らかとされている。しかしながら、本系では電荷移動相互作用の導入までには至っておらず、混合原子価錯体の分子設計と合成へと研究が展開された。

具体的には、異なった原子価状態に不対電子が非局在化するためには、二つの銅の環境が等価あるいはほぼ等価でなければならず、その達成のために、平面型二核銅(II, I)混合原子価錯体の合成が検討され、二核化三座配位子として種々の2-(2'ピリジル)-4(3H)-ピリミジノン誘導体が合成された。それぞれの錯体についてX線結晶構造解析が行われ、いずれの場合にも二核化配位子のピリジン環とピリミジン環の窒素原子が銅に配位し、ピリミジン部分の酸素原子がもう一つの銅原子に配位することで、二核構造を取っていることが明らかとされた。本錯体は、銅-銅間に対称心を有しており、二つの銅の配位環境が等価な平面型二核銅(II, I)混合原子価錯体の初めての例である。錯体が結晶中で積層構造を取ることで反強磁性相互作用が存在することが磁性の測定から明らかとされた。更に、電子スペクトル測定により、固体状態のみならず溶液状態においても二核錯体内での電荷移動に起因する吸収が観測された。ESRの観測により、室温では不対電子は二つの銅原子上に非局在化しており、143Kでは、不対電子が一方の銅原子に局在化していることも明らかとされた。

こうした研究成果は、既に3報の論文(英文)としてまとめられており、本審査委員会では、満身稔氏の提出論文は学位を与えるに相応しいものとなっていると判定した。

また、面接による試験は、出題者に学位論文の内容を約1時間で発表してもらい、その後、金属錯体の構造や電子状態、磁気的な性質を中心に1時間半にわたって質疑応答を行った。本学位論文では水素結合型金属錯体の合成・結晶化、特に混合原子価錯体の開拓が主題となっており、今後のプロトン-電子連動システムへの展開等に関し活発な論議が展開された。

本論文は英語で書かれており、既に発表されている三報の論文(英文)を中心に英語力を審査し、語学力に何等問題はないと判定された。

公開発表会における発表も良く整理されており、合格と認定した。