

氏 名 森 下 泰 全

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第489号

学位授与の日付 平成12年9月29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 Bisbidentate 型架橋配位子を用いた集積型金属錯体の
合成と構造

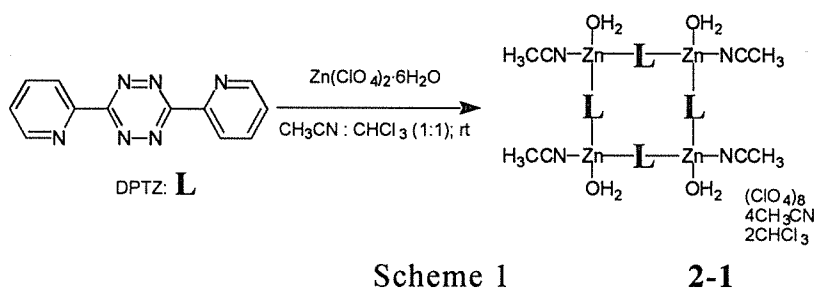
—自然分晶する不斉環状亜鉛四核錯体

論 文 審 査 委 員	主 査 教授	魚住 泰広
	教授	宇理須 恆雄
	教授	小林 速男
	助教授	岡本 祐幸
	教授	藤田 誠 (名古屋大学)
	教授	塩谷 光彦 (東京大学)

論文内容の要旨

The metal-assisted assembly of cyclic molecular arrays plays an integral part in the development of inclusion chemistry as well as “engineering up” molecular architectures. The creation of a new class of artificial *chiral* supramolecular species *via* spontaneous self-assembly has been one key to further development of this rapidly expanding field. However, only a few examples of chiral molecular squares have been reported. In particular, synthetic approach using achiral ligands is very rare.

They describe a one-pot, high-yield synthesis of a novel cyclic tetranuclear Zn^{II} complex (**3-1**) with 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ), which was spontaneously resolved as chiral crystals (scheme 1). The X-ray crystal structure and the solution behaviors of this complex (**2-1**) have been investigated in this work. Interestingly, the individual single crystal was found to consist of one enantiomer only. This is the first



example of a quantitative formation of a spontaneously resolved cyclic product based on self assembly of metal ions and achiral ligands. In addition, it is noteworthy that this is the first example of the chiral cyclic tetranuclear species that was constructed by kinetically labile Zn^{II} complexes. These results will provide a new tool for creating chiral supramolecular architectures using inherently chiral metal ions and achiral ligands. Solvent effect on the structure of complex (**2-1**) and optical resolution of (**2-1**) were investigated using NMR, mass, and circular dichroism spectrometries.

They found that the ligand DPTZ itself reacted with Cu^{II} and Pb^{II} ions, probably because these metals are stronger Lewis acids than Zn^{II} ions. Then they synthesized a more robust ligand, 2,5-di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ), which was expected to form more stable metal complexes.

They have prepared two types of one-dimensional polymers Ag^I polymer complexes with

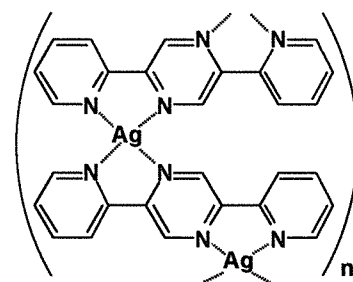


Fig 1. Structure of **3-5**

DPPZ. The kind of counter anions dramatically affected their polymeric structures. When perchlorate anions are used as the counter anion (3-5), Ag^I ions were aligned in the zig-zag manner (Fig 1), whereas Ag^I ions were aligned linearly when nitrate ions were used (Fig 2). Further, in the former case, the coordination geometry of Ag^I is distorted square planar, while the latter complex is in the distorted octahedral geometry. The fine structures and chemical properties of these complexes will be reported.

The X-ray analysis of the Zn^{II} complex of DPPZ is now underway to compare with that of DPTZ.

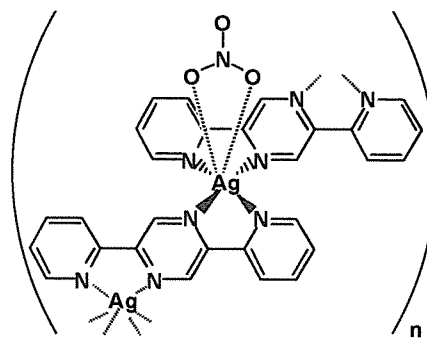


Fig 2. Structure of 3-6

論文の審査結果の要旨

本研究では、自然分晶する不斉環状亜鉛四核錯体の合成と構造について研究が行われた。アキラルな配位子と本質的に不斉環境を与えうる六配位八面体型金属イオンにより集積化した不斉構造を持つ錯体が、自然分晶することが見出された。これまでの集積型金属錯体では、アキラルな配位子と金属イオンから不斉多核金属錯体を立体選択的に作りだした例は少なく、さらに自然分晶している報告例はわずか1例である。しかし、本研究においては、アキラルな架橋型配位子と六配位八面体型金属イオンを自発的に集積化することにより、定量的に不斉な環状四核錯体を合成し、さらにその不斉を持った錯体が、自然分晶することを明らかにした。これは、定量的に集積化した不斉多核金属錯体が、自然分晶した最初の例である。

具体的には、アセトニトリルとクロロホルムの1:1混合溶媒中、室温下で、bisbidentate型架橋配位子である3,6-di-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ)と $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を1:1のモル比で混合することにより、約90%の収率でオレンジ色のプリズム晶として得るこのモル比で混合することにより、約90%の収率でオレンジ色のプリズム晶として得ることができた。得られた単結晶の一つをX線構造解析したところ、環状四核構造であることが分かった。この環状亜鉛四核錯体は、四つの亜鉛イオンの絶対配置がすべて Λ 型であった。この単結晶は不斉空間群 $C222_1$ を示し、フラックパラメーターが0に近い値であることから、 $a11\Lambda$ 型の不斉環状亜鉛四核錯体で構成されていることがわかり、自然分晶していることが明らかとなった。また、この不斉四核構造の内孔に取り込まれている、過塩素酸アニオンは鑄型の役割を果たしていた。環状亜鉛四核錯体のアセトニトリル溶液中での挙動について、NMRやESI-TOF型質量分析により、溶液中で安定に存在していることを明らかとし、濃度依存的に環状構造が生成することが明らかにされた。環状亜鉛四核錯体は、環状構造とメタノール添加時に誘起される構造の間には、可逆的に構造変換が起こることが見出された。光学活性なカンファースルホン酸亜鉛を用いて、環状亜鉛四核錯体の $a11\Lambda$ 型 $a11\Delta$ 型の比を片寄せさせることにも成功している。

このように、本研究は自然分晶した不斉環状亜鉛四核錯体の合成と構造、および溶液中での挙動について分子科学的な視点からのアプローチを行うことで、従来にない不斉環境を与える集積型金属錯体の構築法を提供している。

以上の研究成果は、2報の論文(英文：一報は投稿準備中)としてまとめられている。本審査委員会では全員一致で、森下泰全氏の提出論文は学位を与えるに相応しいものと判定した。

面接による試験は、出願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、自然分晶する不斉環状亜鉛四核錯体の合成と構造、溶液中の構造および溶媒効果、光学活性な対アニオンを用いての環状四核構造の合成の詳細を中心に1時間にわたって質疑応答を行い、活発な論議が展開された。多面的な質問に対する確に答えると共に、今後の研究の方向・解決すべき課題に対しても確固とした考えを持っていると判断された。

本論文は日本語で書かれているが、本論文の英文要旨および既に発表されている論文(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。